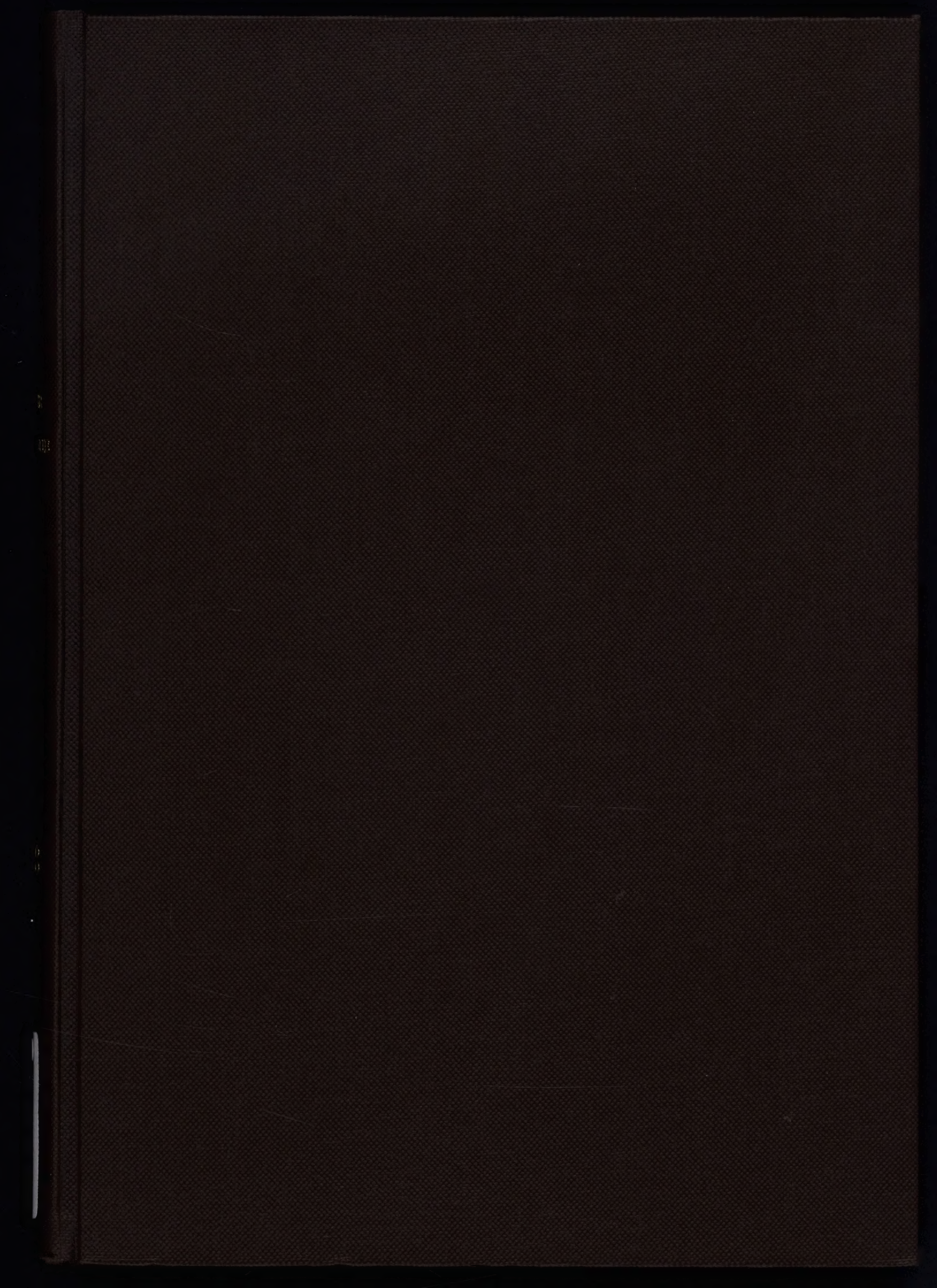


LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXII[e]. — I[re] PARTIE

SOIXANTE-HUITIÈME VOLUME DE LA COLLECTION

CINQUANTE-DEUXIÈME ANNÉE

68
1908

SAINT AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

Du Docteur QUESNEVILLE

JOURNAL

DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

Comptes rendus des Académies et Sociétés savantes et Revues des progrès accomplis dans les Sciences physiques, chimiques et naturelles.

DIRECTEUR

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'École de Pharmacie

TOME SOIXANTE-HUITIÈME DE LA COLLECTION

FORMANT

L'ANNÉE 1908

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXIIe. — Ire PARTIE

PARIS

CHEZ M. LE Dr G. QUESNEVILLE

12, RUE DE BUCI, 12

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

CINQUANTE-DEUXIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXII[e] — I[re] PARTIE

Livraison 793 **JANVIER** **Année 1908**

ÉTAT ACTUEL DE L'INDUSTRIE DE LA SOIE ARTIFICIELLE

Par **M. Francis J.-G. Beltzer.**

Introduction.

Nous avons vu dans notre précédent article, paru dans le *Moniteur Scientifique* de septembre **1907**, que les diverses soies artificielles courantes étaient des dérivés de la cellulose ou de la cellulose pure.

Nous avons passé en revue dans cet article, *les Soies dérivées de la Nitrocellulose* et celles dérivées de *la Cellulose Cuproammoniacale.*

Nous étudierons maintenant les Soies dérivées *du Xanthate de Cellulose ou Soies Viscose.* Nous donnerons aussi quelques aperçus sur les Soies diverses qui sont encore à l'étude, et n'ont pas reçu de sanction industrielle.

Depuis que ces textiles sont entrés d'une façon courante dans le commerce, *leur consommation ne fait que s'accroître.* Ils rendent de grands services à certaines industries, et en particulier à celles de la passementerie, de la dentelle, des rubans, de la broderie..., etc. Les efforts tentés pour introduire ces diverses soies dans la fabrication des tissus en *pure Soie artificielle,* furent très laborieux.

On peut dire que jusqu'à présent cette fabrication est très limitée. Il est vrai que le brillant et le reflet supérieurs qu'elles possèdent, comparativement à ceux de la Soie naturelle, ainsi que leur prix de revient inférieur, devrait les faire adopter d'une façon générale. Malheureusement le contact de l'eau leur fait perdre toute solidité.

Plusieurs essais ont été tentés dans le but de remédier à ce défaut capital. Nous verrons dans la suite comment ce problème fut résolu par M. Eschalier, de Lyon (1).

Pour donner un aperçu de la consommation à laquelle peut prétendre la Soie artificielle, nous empruntons ci-dessous quelques chiffres au *Bulletin des Soies.*

On estime que la consommation mondiale annuelle de la Soie naturelle ou Soie de cocon, est d'environ : 50 000 000 de kilogrammes se répartissant ainsi :

Europe	24 000 000	kilogrammes
Asie	18 000 000	»
Amérique	7 000 000	»
Afrique	1 000 000	»

La France en consomme pour sa part, environ 9 000 000 de kilogrammes. Si on estime d'autre part, que la valeur moyenne de cette soie est environ de 35 francs le kilogramme, la valeur totale ressort au chiffre imposant de 1 750 000 000 de francs.

En regard de cette consommation colossale, voyons à quel chiffre se résout environ la consommation de la Soie artificielle :

D'après les récentes augmentations de production, on estime que cette consommation peut être évaluée à environ 5 000 000 de kilogrammes, se répartissant ainsi :

Soies nitracellulose	2 200 000	kilogrammes
» cuproammoniacales	2 000 000	»
» viscose	800 000	»

(1) X. Eschalier. — (Br. français 374724. — 21 juin **1907**). — Procédé de renforcement des corps cellulosiques et albuminoïdes.

Parmi les plus importantes usines fabriquant ces diverses sortes de soies, nous pouvons citer :

1° Pour les Soies à base de nitracellulose :

(France). — Chardonnet Besançon, environ. . . . . 800 000 kilogrammes. — (Beaulieu)
(Belgique). — Chardonnet Tubize . . . . 800 000 »
(Allemagne). — Chardonnet Francfort. . . . . . . (Russie). — (Hongrie)
(Italie). — Chardonnet Padoue . . . . etc., etc.

2° Pour les soies à base cuproammoniacale :

(Allemagne).— Les Glanzstoff Vereinigte (Oberbruck et Niederaschwiller) . . 1 100 000 kilogr.
(France). — Les soies de Givet (Givet, Izieux, etc.) . . . . 500 000 »
(Belgique). — Les soies Linkmeyer . . . . etc., etc.

3° Pour les Soies à base de xanthate de cellulose ou viscose :

La Viscose anglaise (Courtaud et Tetley), environ. . . . . 200 000 kilogr.
La Viscose française (Arques-la-Bataille, etc.) . . . . 100 000 »
La Viscose allemande (Sydowsane) . . . . 60 000 »
La Viscose belge (Alost).— La Viscose espagnole (Barcelone).— La Viscose suisse, américaine, etc.

En admettant un prix moyen de vente de 20 francs le kilogramme, la valeur de cette Soie Artificielle représente annuellement une somme de 100 000 000 de francs.

D'après les chiffres ci-dessus, nous voyons que la marge est encore belle pour la production de la Soie artificielle comparativement à celle de la Soie naturelle. Elle peut se faire une plus large place sur ce marché.

La consommation progresse constamment et nous pouvons ajouter qu'elle devra continuer à s'accroître.

Actuellement la consommation dépasse la production et les principaux producteurs ne peuvent arriver à satisfaire les commandes, toute leur production étant absorbée d'avance. Dans ces conditions, les prix de vente varient souvent d'une façon anormale, et il en résulte *des fluctuations* préjudiciables au commerce, résultats de la loi de l'offre et de la demande.

Lorsque la production sera en rapport avec la consommation, l'équilibre économique devra s'établir et les cours ne subiront plus ces fluctuations désavantageuses. Au point de vue, *prix de revient*, les Soies à base de Xanthate de Cellulose ou Soies Viscose, sont placées dans des conditions exceptionnellement favorables, et le procédé de M. Eschalier, venant à point pour leur donner la solidité à l'eau, devra contribuer dans une large mesure à leur développement.

Nous étudierons dans les lignes suivantes :

Les Soies à base de Xanthate de Cellulose ou Soies Viscose et les procédés de renforcement de ces soies. (*Sthénosage* et *Soie Sthénose*).

Soies à base de xanthate de cellulose. — Soies Viscose.

Sous cette dénomination, on désigne les fibres soyeuses obtenues artificiellement par le filage et la coagulation des solutions de Viscose.

Les études de Cross et Bevan sont trop connues, pour nous permettre d'insister sur les propriétés et la préparation de la Viscose. L'article de M. R. Bernard (*Moniteur Scientifique*, de mai **1905**), donne également sur ce sujet des détails précis.

Les inventions de Stearn et de Tophan, relatives au filage et à la coagulation des liqueurs de Viscose, sont venues pratiquement fonder cette industrie.

Nous résumerons ci-dessous la réaction générale qui donne naissance à la Viscose, puis nous passerons en revue les progrès accomplis dans ces derniers temps dans cette industrie.

Généralités. — Cross et Bevan, assimilant la cellulose à un composé renfermant des fonctions alcooliques, formèrent un cellulosyl-disulfocarbonate de sodium, ou xanthate cellulosique de sodium, analogue à l'éthyldisulfocarbonate de sodium ou xanthate de sodium :

$$\underbrace{CS\langle{}^{O\,.\,C^2H^5}_{SNa}}_{\text{Xanthate de sodium}} \qquad \underbrace{CS\langle{}^{O\,.\,C^6H^9O^4}_{SNa} \quad \text{ou} \quad CS\langle{}^{OX}_{SNa}}_{\text{Xanthate cellulosique de sodium}} \; ; \; X = (C^6H^9O^4)'.$$

Le résidu cellulosique xanthogénique $(C^6H^9O^4)'$ (cellulosyl), qui correspond à la cellulose $C^6H^{10}O^5$, est analogue au résidu éthyl $(C^2H^5)'$, qui correspond à l'alcool C^2H^6O.

La cellulose étant de la forme $C^6H^{10}O^5$, on prépare *la cellulose sodique* en la traitant par la soude caustique.

On obtient le corps $C^6H^{10}O^5$. NaOH. Ce corps traité par le sulfure de carbone d'après la réaction :

$$C^6H^{10}O^5NaOH + CS^2 = \underbrace{CS\begin{cases} O\,.\,C^6H^9O^4 \\ SNa \end{cases}} + H^2O$$

donne l'alcali cellulose xanthique.

Pratiquement, on emploie pour une molécule de cellulose simple, deux molécules de soude caustique ; une molécule de CS^2 ; et 30 à 40 molécules de H^2O :

$C^6H^{10}O^5 = 165$; $2\,NaOH = 80$; $CS^2 = 76$; $30\text{-}40\,H^2O = 540\text{-}720$.

Le Xanthate de cellulose sodique ainsi obtenu, est soluble dans l'eau. La seconde molécule de soude NaOH intervient pour l'hydrolyse de la cellulose, de sorte que le xanthate produit, aurait pour formule :

$$CS\begin{cases} O\,.\,C^6H^9O^4\,.\,NaOH \\ SNa \end{cases}$$

Ce xanthate se dissout dans l'eau, mais se dissocie si on étend la solution. La cellulose se précipite.

La cellulose possédant plusieurs fonctions alcooliques, on entrevoit le nombre incommensurable de composés xanthiques qu'elle peut engendrer.

Ainsi, le composé qui répond à la formule :

$$CS\begin{cases} O\,.\,C^{24}H^{39}O^{19} \\ SNa \end{cases}$$

est insoluble dans l'eau, mais se dissout dans les solutions d'alcalis caustiques.

Il existe une foule de celluloses xanthiques très variables ; solubles plus ou moins dans les réactifs habituels ou dans l'eau ; se décomposant plus ou moins sous les diverses influences physiques. Les dissolutions cellulosiques ainsi obtenues varient constamment de composition avec les constantes physiques (pression, température, état hygrométrique, temps..., etc.).

Cette instabilité des dissolutions de Viscose, montre quelles difficultés l'opérateur rencontre dans les applications industrielles, soit pour la préparation des dissolutions, pour le filage ou la coagulation des fils..., etc.

Ainsi les solutions de Xanthate de cellulose peuvent se décomposer *spontanément* en : *hydrocellulose, alcali, sulfure de carbone* et *produit résultants de l'action réciproque de ces corps.*

Il se produit une gelée, ou *coagulum*, qui se contracte peu à peu en perdant de l'eau. La rapidité de cette contraction est variable suivant la concentration de la solution cellulosique. Une concentration supérieure à 1 % de cellulose, jusqu'à 8 et 10 %, donne une concentration lente et régulière ; au-dessus de 10 %, le *coagulum* se contracte beaucoup moins, et au-dessus de 15 %, le *coagulum* peut être considéré comme un hydrate de cellulose stable [1].

D'après Cross et Bevan, une solution à 5 % de cellulose se coagula spontanément après le huitième jour en occupant le volume total du vase qui la contenait.

C'est après le seizième jour que la contraction commença, le volume du *coagulum* n'était plus que 98 % du volume total. Après quarante-sept jours, le volume du *coagulum* était réduit à 38 % du volume primitif, il s'était séparé 62 % environ de liquide.

Ces contractions successives des hydrates de cellulose, présentèrent de gros inconvénients dans la préparation des matières plastiques *en Viscoïd* ; celles-ci travaillant constamment, quelquefois même, après la confection des objets.

La coagulation des solutions de Viscose peut encore s'effectuer par la chaleur [2].

Evaporées à basse température, elles donnent un *coagulum* se dissolvant dans l'eau.

A 70-80° et 90° C. la coagulation est très rapide. Si on opère la dessiccation à ces températures, on obtient des pellicules minces adhérant fortement aux surfaces.

La cellulose régénérée, dans ces conditions, indique un produit d'hydratation contenant 2,7 % d'eau en plus de celle contenue dans la cellulose habituelle.

Sa formule serait : $4C^6H^{10}O^5.H^2O$ correspondant aux résultats d'analyse :

$C = 43{,}3\,\%$; $H = 6{,}4\,\%$; $O = 50{,}3\,\%$.

---

(1) Voir les ouvrages de Cross et Bevan sur *La cellulose.*

(2) E. Crumière. — (Br. français. — 3 septembre **1906**). — Préparation d'une matière plastique solide par séchage avant coagulation.

Cette cellulose régénérée entre plus facilement en réaction que la cellulose originelle ; elle s'acétyle par exemple à l'ébullition avec l'anhydride acétique, tandis qu'il faut une température de 180° C. pour acétyler la cellulose naturelle.

Les solutions des sels des métaux lourds, ajoutées aux solutions de xanthate de cellulose, précipitent des xanthates métalliques correspondants, et la cellulose est régénérée.

Les acides et les sels alcalins (sulfates d'ammoniaque, de soude, de potasse... ; bisulfates de potasse, de soude et d'ammoniaque, etc.), précipitent également la cellulose de sa solution visqueuse. *Le procédé Stearn* repose justement sur l'emploi du *Sulfate d'Ammoniaque* pour la *coagulation* pratique des fils de Viscose. *Le procédé Muller* repose sur l'emploi *des Bisulfates...*, etc. (1) (2).

Quoi qu'il en soit, les solutions de Sulfates ou Bisulfates d'Ammoniaque, précipitent des sels acides de l'*acide cellulose-xanthogénique* insolubles dans l'eau, et de consistance gélatineuse.

Préparation des dissolutions de xanthate de cellulose propres à être filées.

Pour des raisons d'économie en même temps que pour la facilité des opérations de dissolution, on emploie en général, comme *matière première cellulosique* : la pâte de bois au Bisulfite, bien blanche et en feuilles, qu'on trouve dans le commerce. Pour les raisons de solidité que nous avons exposées dans la première partie de cette étude, *il serait préférable d'employer des lignocelluloses moins désagrégées, comme les fibres de coton débouillies et blanchies* (3) (4) (5).

Mercerisation. — Viscosation des celluloses.

Les feuilles de cellulose brute, ou les fibres de coton purifiées, sont réunies dans des bacs en fonte et traitées par des lessives de soude caustique. *D'après Stearn*, on imprègne fortement 50 kilogrammes de pâte de bois bien blanche et très pure, par une lessive de soude caustique froide à 24-25° Bé en excès. On laisse macérer pendant 24 heures environ (6).

La masse s'est gonflée considérablement, on l'exprime à la presse hydraulique, jusqu'à obtenir 150 kilogrammes d'alcali-cellulose. On laisse cette pâte en vase clos pendant 48 heures environ, pour obtenir une pénétration intime, puis on déchiquette le magma à l'aide d'une râpe.

On opère le traitement au sulfure de carbone en *vase clos, à double enveloppe.* 150 kilogrammes de cellulose mercerisée sont traités par 38 à 40 kilogrammes de sulfure de carbone pendant 5 heures. On refroidit à l'aide d'une circulation d'eau froide.

Après ce temps, la réaction est complète. On expose le produit à l'air ou dans des appareils spéciaux, pour évaporer le sulfure de carbone en excès.

On dissout alors la matière visqueuse, dans une lessive de soude froide contenant 27 kilogrammes de soude NaOH pour 150 litres d'eau. Cette pâte est malaxée, jusqu'à dissolution nette et homogène.

La solution est passée dans un appareil de filtration, où elle est débarrassée des filaments ou fibres de cellulose qui auraient pu échapper à la transformation.

La masse gélatineuse est de couleur jaune brun. Cette coloration est due à des produits secondaires de la réaction (*Thiocarbonates*).

Purification. — Dans certains cas, on peut purifier ces solutions de façon à les décolorer. Plusieurs procédés ont été proposés dans ce sens :

1° On dissout 100 kilogrammes de cellulose transformée en Viscose, dans 1 800 kilogrammes d'une lessive de soude caustique à 25-26° Bé.

On chauffe à 60-80° C. en agitant constamment.

On obtient alors des fils ou des pellicules limpides ou incolores, par précipitation à l'aide du chlorhydrate ou du sulfate d'ammoniaque.

---

(1) S. Pissarey. — (Br. français 357056. — 19 août. — 26 octobre. — 16 décembre 1905). — Emploie comme coagulant, une solution d'un sel à base organique (aniline, naphtylamine, pyridine..., etc.).

(2) C.-A Ernt, à Landsdowne (Pa).— (Br. américain 792888. — 20 avril 1905. — 20 juin 1905). — Coagulation des filaments de Viscose.

(3) A. Haeck. — (Br. français 351088. — 28 janvier 1905. — 29 avril. — 3 juillet 1905). — Traitement des textiles par les sulforicinates pour leur lessivage.

(4) Hatvany-Deutsch. — (Br. français 358828. — 24 octobre. — 29 décembre 1905. — 5 mars 1906). — Traitement des roseaux pour l'obtention de celluloses fibreuses.

(5) E. Crumière. — (Br. français 361048 et Add. 6629. — 1er septembre 1906). — Appareil à ozone ou air ozoné, pour préparer le coton ou la cellulose filable plus homogène.

(6) Au lieu de laisser macérer purement la cellulose dans la lessive caustique ; on obtient un mercerisage plus uniforme, en déchiquetant, et en triturant sous une meule, la cellulose déchiquetée, sous un filet de lessive caustique. L'imprégnation est plus intime, et le mercerisage plus profond. On laisse ensuite la mercerisation s'accomplir tranquillement.

Pour conserver plus longtemps cette solution, on emploie en général 3 à 4 parties de potasse ;

2° On peut encore traiter la solution par *de l'alcool*, ou *une solution saturée de sel marin*, qui précipite une masse floconneuse blanche. En redissolvant ces flocons gélatineux dans l'eau, on obtient une solution incolore ou légèrement jaune ;

3° *La Société Française « La Viscose »*, d'après ses brevets, procède comme il suit :

1. On mélange 100 kilogrammes de Viscose à 10 % $C^6H^{10}O^6$, avec une dissolution à 10 % de chlorure de sodium et 10 % de bicarbonate de sodium dans 100 litres d'eau. On essore le produit obtenu, et on le lave dans le panier d'une essoreuse avec une nouvelle solution de sel marin à 5 % de chlorure de sodium (Br. français 340563. — 10 février. — 9 juillet 1904).

2. La Viscose est purifiée par une coagulation à une température fixe déterminée. On effectue l'opération dans une bassine chauffée au bain-marie et munie d'agitateurs mécaniques.

On peut donc purifier la Viscose en la traitant avec un acide, l'acide Acétique, par exemple. On attaque ainsi les sels alcalins et les sulfures alcalins présents, mais on n'attaque pas l'alcali-cellulose xanthique.

L'attaque s'opère en présence *d'eau salée ou d'alcool.*

Le composé cellulosique se précipite à l'état de sel alcalin, on le lave à l'eau salée, on le presse, essore et sèche.

On obtient ainsi une Viscose bien pure, qu'on peut remettre en dissolution dans des lessives alcalines, de façon à obtenir un liquide homogène, transparent et incolore, pouvant servir pour la filature, pour les pellicules, ou pour produits plastiques.

Remarque. Dosages Alcalimétriques de la Viscose. — Partant de ces mêmes principes, Cross et Bevan ont fondé une méthode de dosage alcalimétrique des Xanthates de Cellulose,

1° On précipite le Xanthate de Cellulose de sa solution alcaline par un excès d'acide acétique. On lave ce Xanthate à fond à l'eau salée. Dans la liqueur filtrée, on titre l'excès d'acide acétique employé pour la précipitation.

On a par différence : l'alcali libre non combiné au Xanthate.

2° Sur une autre portion de Viscose, on dose la quantité totale d'alcali, en ajoutant à la solution un léger excès d'acide sulfurique, et portant à l'ébullition pour s'assurer la décomposition et la déshydratation complète de la cellulose xanthique. On titre alors l'excès d'acide sulfurique employé et, par différence, on déduit la totalité de l'alcali saturé.

La différence des titrages (1) (2) donne l'alcali combiné au Xanthate de Cellulose.

La réaction des Xanthates de Cellulose en présence d'Iode, avec formation de Dioxysulfocarbonate de Cellulose, *offre un second moyen de dosage de l'alcali combiné au Xanthate.*

C'est un contrôle des titrages précédents.

L'Iode a, dans ce cas, une fonction analogue à celle de l'acide sulfurique :

$$2\,CS\begin{matrix}\diagup OX\\ \diagdown ONa\end{matrix} + 2\,I = 2\,NaI + CS\begin{matrix}\diagup OX \quad OX \diagdown\\ \diagdown S \text{---} S \diagup\end{matrix}CS.$$

Pendant l'opération, la masse visqueuse est malaxée et triturée.

Au moment de la prise en masse, on ajoute 10 litres de dissolution de sel marin à 5 % par 100 litres de Viscose.

La masse se désagrège, on la recueille, on l'essore et on la lave sur l'essoreuse (Pour que le lavage soit bien effectué, il faut veiller à ce que la température de la masse ne dépasse pas 50° C.).

Ce coagulum, ainsi purifié, est remis en dissolution dans une lessive de soude ou dans l'eau.

3° On peut encore purifier le coagulum de Viscose par des lavages avec des solutions de Sulfites ou Bisulfites alcalins ou alcalino-terreux. On obtient un produit décoloré qui peut s'employer avantageusement (1) (2).

4° Enfin, en se basant sur les réactions précédentes, on peut purifier la Viscose par un traitement à l'aide de certains acides organiques ou certains acides faibles.

On sait que les Xanthates alcooliques ordinaires, comme le Xanthate d'Ethyle, par exemple, ne sont pas décomposés par les acides faibles organiques ni même par l'acide Chlorhydrique dilué. Par analogie, le Xanthate de Cellulose doit également être inattaqué par ces acides ? C'est ce qui a lieu.

D'une façon générale, les sels alcalins des dérivés Xanthogéniques de la Cellulose ne sont pas

---

(1) Société Française « La Viscose ». — (Br. français 334636. — 1re addition 2445-334636. — 2e addition 3366. — 14 août. — 28 déc. **1903**. — 7 avril **1904**. — 14 juin. — 27 octobre **1904**). — Purification du Xanthate de cellulose.

(2) Société Française « La Viscose ». — (Br. français 339564. — 13 janvier. — 13 juin **1904**). — Appareil Cuiseur pour le traitement et purification de la Viscose par coagulation à une température déterminée.

décomposés par les acides Monocarboxyliques de la série grasse : (Acides Formique, Acétique, Propylique, Butylique, Caproïque,... etc,), ni par les acides Hydroxycarboxyliques : (Acide lactique,... etc.)

Ces acides décomposent, au contraire, facilement les sous-produits alcalins ou sulfurés qui ont pris naissance dans les réactions secondaires du sulfure de carbone sur les alcalis.

Maturation des dissolutions. — Lorsque la dissolution est obtenue, on doit la laisser quelque temps au repos avant la filature. Pendant ce temps, appelé *Maturation*, la solution devient plus fluide : *elle mûrit*. Lorsqu'elle donne au *Viscosimètre* un écoulement constant et régulier, on peut alors procéder au filage, après l'avoir préalablement privée des bulles d'air ou de gaz interposées dans sa masse.

La dissolution de Viscose dans l'eau pure, l'eau salée, ou l'eau alcaline, peut se conserver environ 7 jours, à la température de 16° C., sans décomposition.

Après ce temps, la Viscose tend à se précipiter. Il se sépare du sulfure de Carbone, de la Soude,... et il se forme une masse gélatineuse d'hydrate de Cellulose.

La Viscose soluble ou primaire :

$$\underbrace{CS\begin{cases} O\,.\,C^6H^9O^4 \\ SNa \end{cases}}_{1^{re}\ phase}$$

se condenserait peu à peu pour devenir :

$$\underbrace{CS\begin{cases} O\,.\,C^{12}H^{19}O^9 \\ SNa \end{cases}}_{2^e\ phase} ; \quad \text{puis} \quad \underbrace{CS\begin{cases} O\,.\,C^{18}H^{29}O^{14} \\ SNa \end{cases}}_{3^e\ phase} ; \quad \text{puis} \quad \underbrace{CS\begin{cases} O\,.\,C^{24}H^{39}O^{19} \\ SNa \end{cases}}_{4^e\ phase} , \text{etc.,}$$

la solubilité diminuant.

A la seconde Phase, le composé serait toujours soluble dans les solvants cités plus haut, *excepté dans l'eau salée* qui le convertirait en une masse gélatineuse.

A la quatrième Phase, il est insoluble dans l'eau et les acides, mais soluble dans les lessives de soude suffisamment concentrées.

En neutralisant la soude, on précipite la cellulose sous forme de masse gélatineuse.

C'est sous cette quatrième phase que la Viscose est sous la forme la plus propice à la formation des fils.

A ce moment, un dosage du liquide à filer doit donner à la température ordinaire de 16°-20° C., environ 6 $^0/_0$ de cellulose et 8 $^0/_0$ de soude caustique.

On laisse *mûrir* la solution visqueuse jusqu'à l'obtention de ce produit. On règle *la maturation* de façon à ce que le liquide devienne suffisamment fluide, pour pouvoir s'écouler sous une faible pression par les orifices capillaires des filières.

Il faut que cette solution se coagule complètement par l'action d'une solution de sulfate ou de bisulfate d'Ammoniaque.

Les essais précédents et l'essai au Viscosimètre indiquent par conséquent que le résultat est obtenu. On fixe alors la solution, de façon qu'elle ne change plus, en refroidissant à 0° C. les récipients qui la contiennent.

On maintient cette température constamment, jusqu'au moment du filage.

Extraction de l'air. Boudinage. — Avant le filage, la solution mûrie à point et filtrée est passée dans un appareil à vide pour la débarrasser des traces de bulles d'air interposées. Ces traces de bulles gazeuses, en suspension dans la liqueur, causeraient la rupture du fil et rendraient impraticable le filage continu.

La Société Française de la Viscose a brévété un appareil permettant d'effectuer cette opération pratiquement (1).

La liqueur coule en couche mince, de façon qu'elle s'étale parfaitement, sur un cône bien dressé, animé d'un mouvement très lent. Ce cône est disposé, à l'intérieur, d'un récipient dans lequel on a fait le vide. La liqueur est balayée constamment par des spatules, malaxant la couche visqueuse. Celle-ci présente ainsi successivement ses diverses parties à l'action du vide. Les bulles d'air et de sulfure en excès se dégagent La Viscose, ainsi purgée, se réunit dans une gouttière circulaire disposée à la base du cône, puis elle s'écoule dans un récipient vide d'air où elle achève de se purger (2).

De ce récipient, les liqueurs sont amenées aux appareils de filage.

---

(1) Société Française « La Viscose ». — (Br. français 340690. — 24 février. — juillet **1904**). — *Extraction de l'air et des gaz libres dans la Viscose.*

(2) L'air et les gaz libres peuvent encore être extraits, en abandonnant tranquillement la Viscose dans un récipient vide d'air.

Filage des dissolutions de viscose.

Dans les usines, les appareils ou *tables de filature* sont disposés par doubles séries de 25 environ. Ils comprennent, en général, comme nous l'avons vu au précédent article (*Tables Topham*), une petite pompe régulatrice qui refoule la solution sur un filtre bougie, et la force ensuite à passer à travers une petite filière en platine. Cette filière est percée de trous microscopiques, en nombre variable, suivant la grosseur du fil qu'on veut produire.

Habituellement, on emploie des filières percées de 18 trous.

Chaque trou *correspond environ* à une production de 27 à 28 grammes de brins par jour, ce qui donne 490 à 500 grammes de fils. La production est nécessairement proportionnelle au nombre de trous employés ; elle diminue dans la fabrication des N^{os} fins, et augmente dans la fabrication des N^{os} forts.

Les filières sont immergées dans une solution concentrée de sulfate ou de bisulfate d'Ammoniaque, de sorte que le jet liquide sortant est immédiatement en contact avec la solution qui le coagule. Les différents brins sortant sont réunis en un seul. Ils traversent ensuite une solution de sulfate ferreux qui les débarrasse des résidus dont ils sont chargés, et empêche le collage des brins avant la torsion du fil. Le fil passe ensuite dans une autre solution pour le débarrasser du fer qui l'imprègne.

La Société Française de la Viscose (Br. français 361319, 3 avril 1905, 15 juin 1906, a simplifié cette opération en coagulant complètement les brins élémentaires isolément. Elle opère comme il suit : On dissout ou mélange dans la Viscose, au moment du filage, ou quelque temps auparavant un aluminate ou un silicate alcalin.

Au moment du filage et de la coagulation par les solutions de sulfate ou de Bisulfate de soude ou d'Ammoniaque, les brins sont enrobés immédiatement par un hydrate d'Alumine ou par de la silice hydratée qui empêche le collage de la matière cellulosique gélatineuse.

Le fil, composé de ses brins élémentaires détachés, est doué des qualités de souplesse et d'homogénéité requises.

Il se teint uniformément sans mouchetages et sans barrures.

D'une façon générale, on peut employer pour empêcher le collage des brins, les oxydes hydratés inorganiques, ayant des caractères colloïdaux et des fonctions mixtes acides ou basiques. *Il faut naturellement que l'oxyde enrobant ne se transforme pas en sulfure insoluble dans les alcalis au moment du mélange avec la Viscose.*

On peut encore employer ces sels alcalins à la place du sulfate de fer, après la coagulation des filaments.

Les Vanadates alcalins, employés dans le même but, offrent l'avantage d'agir en outre *catalytiquement*, pendant le filage et pendant les opérations suivantes, pour la polymérisation de la cellulose régénérée. *L'Oxyde hydraté de Vanadium* agit comme oxydant lent, il provoque la condensation des molécules cellulosiques. Les Hydrocelluloses, sous l'influence de *ce ferment* ou *oxydase métallique*, s'oxydent et se déshydratent. *Par le séchage, les fils ainsi traités deviennent moins perméables à l'eau, et par suite plus solides au mouillé.*

Les fils ainsi obtenus par l'un ou l'autre procédé [1] sont livrés à la turbine bobineuse ou *pot-bobine* qui l'emmagasine et en même temps lui donne le degré de torsion exigé. Ils sont ensuite dévidés et mis en écheveaux. Sous cet état, les fils sont imprégnés d'une certaine quantité de soufre qui leur donne un aspect rigide et une couleur jaune paille mat. Ils ne possèdent aucun brillant.

Pour les débarrasser du soufre incorporé et leur donner l'aspect soyeux, on leur fait subir les opérations suivantes :

1° On passe les écheveaux dans des solutions tièdes de Sulfure de Sodium, qui dissolvent le soufre. On rince à l'eau et on essore.

2° On soumet ensuite ces mêmes écheveaux *à une mercerisation avec légère surtension*. Cette opération augmente le brillant. On procède absolument comme nous l'avons déjà décrit [2], en disposant les écheveaux sur les guindres d'une machine à merceriser, et en effectuant le mercerisage sous tension, avec des lessives de soude. On lave sous tension à l'eau pure, on dégarnit les guindres, puis on rince finalement à l'eau acidulée et à l'eau pure.

Les fils, débarrassés de la soude qui les imprégnait, sont essorés et mis à sécher à l'étuve à 30°-35° C., pendant 24 ou 48 heures. On les pèse ensuite et on les classe par numéros et par choix.

---

(1) S. W. Pettit. — (Br. américain 816404. — 3 mai **1904**. — 27 mars **1906**). — Philadelphie. — V. S. — Filaments et Pellicules de Viscose. — (Br. américain 849823. — 9 avril **1907**). — (Br. américain 855213. — 28 mai **1907**).

(2) *Mercerisage*, pages 89 à 147. — « La grande Industrie Tinctoriale », F. Beltzer.

Blanchiment des fils de soie artificielle (1).

Le blanchiment n'offre rien de particulier, il s'opère avec des liqueurs de Chlorure de chaux à 1°,5 ou 2° Chlorométriques. On peut employer avantageusement, le Blanchiment électrolytique. *Procédés de « The British Hosiery et Electrolytic Bleaching C° ».* — On passe les écheveaux sur une machine à guindres (système Corron ou Dehaitre) successivement dans le bain de Chlore, puis dans un bain d'eau acidulée par l'acide chlorhydrique.

On rince à l'eau pure, puis on donne un bain de Savon de Marseille à 5 grammes par litre d'eau douce, on rince à fond à l'eau pure et on sèche (2).

Toutes ces opérations s'effectuent successivement sur la machine, sans toucher aux écheveaux qui restent toujours sur leurs guindres. On déplace successivement les barques contenant le Chlore, l'acide, l'eau et le bain de savon, et la suite des opérations s'effectue ainsi sans interruption.

On essore finalement la Soie blanche et on sèche (3).

Propriétés de la Soie Viscose. — La Soie Viscose, fraîchement produite, n'est pas constituée par de la cellulose régénérée : celle-ci n'existe qu'après les traitements par divers agents, et après les opérations de blanchiment (chlorage et séchage).

La Soie Viscose définitive est constituée surtout par un hydrate de cellulose, c'est pourquoi elle absorbe l'eau avec tant de facilité.

On sait qu'une bonne soie, à l'état sec, possède seulement le 1/5 ou le 1/3 au maximum de la résistance à la rupture de la meilleure soie chinoise.

A l'état mouillé, cette soie se comporte comme les autres, et perd sa résistance.

Un fil de soie sectionné et trempé dans l'eau, se désagrège en ses filaments primitifs. C'est même un moyen de constater le nombre de brins assemblés.

Nous avons déjà donné dans notre article : *Moniteur Scientifique*, février **1907** « Etudes sur la teinture des soies et textiles artificielles », quelques tableaux relatifs à la résistance dynamométrique, ainsi qu'à l'élasticité ou allongement *à l'état sec*, des diverses soies artificielles, et en particulier de la soie Viscose. Nous avons vu que « *La Soie Viscose* » ne laissait rien à désirer sous ce rapport, comparativement aux Soies Nitracellulose et Cuproammoniacales. A l'état mouillé, elle se comporte de la même façon au point de vue de la résistance. — Je dois à ce sujet rectifier un passage de notre précédent article de septembre 1907, qui dépassait ma pensée, et qui attribuait à cette soie une solubilité relative.

La Soie Viscose est absolument insoluble dans l'eau à toute température. On peut la teindre dans des bains bouillants. Elle ne fait que se gonfler en absorbant avec intensité les matières colorantes, de la même façon que le coton mercerisé. Des essais d'hygroscopie exécutés sur de la Soie Viscose non blanchie ont démontré qu'elle perdait à l'étuve à 98° C. 11,44 °/₀ de son poids, et la soie blanchie 11 °/₀.

Au contact de l'air pendant un ou deux jours, les mêmes soies reprirent environ 88 °/₀ de l'eau qu'elles renfermaient avant séchage.

L'analyse de la soie non blanchie donna une teneur de 0,46 °/₀ en cendres, celle de la soie blanchie donna 0,58 °/₀. La solution des cendres possédait une réaction alcaline. La soie non blanchie donna, dans ses cendres, un peu de chlore, d'acide sulfurique, des traces de fer, d'aluminium, de la chaux en assez forte proportion.

La soie blanchie fournit des cendres renfermant plus de chlorure, mais pas d'acide sulfurique, très peu de fer, d'alumine et de chaux.

Les lessives caustiques concentrées agissent sur les soies en les gonflant légèrement ; elles les mercerisent sans autre action, même à l'ébullition. A 160° C., avec une lessive de potasse à 40 °/₀, on ne constate pas d'autre action que celle du mercerisage.

Le chlorure de zinc à 38 °/₀ n'agit pas à froid. A chaud, la liqueur commença à bouillir à 112°. La soie blanchie entra en dissolution à 145° et la soie non blanchie à 147°.

La liqueur cuproammonique concentrée dissout les soies blanchies et non blanchies à froid, sans résidu. A l'état dilué, ce réactif gonfle fortement les fibres, mais ne les attaque que superficiellement.

Une liqueur concentrée d'oxyde de nickel ammoniacal, agit de la même façon.

De même que les soies à base de nitrocellulose ou cuproammoniacales, il existe également diverses soies à base de viscose. On peut incorporer aux solutions visqueuses, divers composés

---

(1) S. W. Pettit. — (Br. américain 805456. — 8 juillet. — 28 novembre **1905**). — Philadelphie. — Blanchiment de la Soie artificielle.

(2) J. Foltzer. — (Br. français 353973. — 4 mai **1905**). — Machine pour le lavage des Soies artificielles.

(3) E.-W. Friedrich. — (Br. français 366793. — 2 juin **1906**). — Lavage et séchage des fils artificiels.

qui se coagulent en même temps que la viscose, et enrobent les filaments. Ces composés apportent des qualités qui peuvent être plus ou moins propices à sa valeur commerciale (1) (2).

Nous examinerons plus loin ces diverses soies, et surtout la *Nouvelle Soie Sthénose* qui vient d'amener une importante contribution, à cette industrie en résolvant le problème de la solidité au mouillé.

Plusieurs auteurs et la *Société de Chardonnet* ont également breveté quelques procédés permettant de donner plus de solidité au mouillé : *L'essence de térébenthine*, agissant sur la nitracellulose au moment de la formation des fibres, donnerait le double résultat de les dénitrifier et de les condenser ou de les oxyder lentement, en produisant le phénomène polymérisant.

Les fibres, ainsi traitées, seraient plus solides à l'eau que celles non traitées.

D'autres procédés ont également été proposés (3) (4) (5), mais le plus important d'entre eux est, sans contredit, le procédé Eschalier appelé *Sthénosage*, acquis par la Société « La Sthénose ».

Il donne des résultats indiscutables et nous ne saurions mieux faire que de le résumer spécialement.

Sthénosage des soies artificielles (Soie Sthénose).

Introduction. — Nous avons vu que parmi les problèmes les plus importants à résoudre dans l'industrie des soies artificielles, celui qui consiste à donner un textile *résistant à l'eau*, c'est-à-dire : possédant une résistance à la traction presque semblable, aussi bien à l'état sec qu'à l'état mouillé, est de la plus haute importance.

Nous avons vu également que ce problème venait d'être résolu d'une façon heureuse. La nouvelle soie « *Sthénose* », possède en effet des qualités de solidité au mouillé, non encore obtenues jusqu'à présent.

Le procédé est très simple d'application, et donne à coup sûr des résultats péremptoires. Le prix de revient de cette nouvelle soie ne dépasse pas actuellement 8 francs le kilogramme, prix de revient de la soie Viscose qui en est la base.

Le brillant dépasse, en intensité et en reflet, celui des plus belles soies.

Les qualités de souplesse, de toucher soyeux et *craquant*, sont absolument incomparables.

Il m'a été donné d'effectuer, sur toutes ces qualités, des essais comparatifs. Les résultats sont décisifs et indiscutables.

1° *Au point de vue de la solidité à l'état mouillé*, nous donnons ci-dessous les résultats dynamométriques officiels exécutés à Lyon.

Résultats dynamométriques comparatifs
entre les diverses soies artificielles prises à l'état sec et à l'état mouillé.

1° SOIE DE CHARDONNET (A BASE DE NITRACELLULOSE)

	Sèche		Mouillée	
	Elasticité	Ténacité	Elasticité	Ténacité
Soie artificielle de Chardonnet (90 deniers)	8 %	135 grammes	6 %	35 grammes
	6 »	135 »	8 »	35 »
	9 »	140 »	8 »	35 »
	9 »	145 »	8 »	35 »
	10 »	145 »	8 »	40 »
	10 »	145 »	9 »	40 »
	10 »	145 »	9 »	40 »
	11 »	145 »	10 »	45 »
	11 »	150 »	10 »	45 »
	11 »	155 »	10 »	45 »

Moyennes	A l'état sec	Elasticité	9,8 %
		Ténacité	144 grammes
	A l'état mouillé	Elasticité	7,6 %
		Ténacité	39,6 grammes

(1) E. SCHRAMM. — (Br. français 364225. — 13 mars **1906**). — Saupoudrage de verre pour imiter les tissus de soie.

(2) G. BOUCQUEY. — (Br. français 368706. — 8 août **1906**).— Fils de soie artificielle argentés.

(3) SOCIÉTÉ DE LA SOIE ARTIFICIELLE SERRET. — (Br. français 363949. — 7 mars. — 18 mai. — 10 août **1906**). — *Soie résistant à l'eau* obtenue en entourant un fil de soie naturelle par une solution de cellulose. (Si la solution de cellulose a une action sur la soie naturelle, on rend celle-ci passive au moyen de formaldéhyde).

(4) E.-W. FRIEDRICH. — (Br. français 369957. — 22 septembre **1906**). — *Soie résistant à l'eau*, obtenue par déshydratation à l'aide des vapeurs d'alcool, de benzène .. etc., ou autres.

(5) Procédé de déshydratation et de polymérisation des fibres de cellulose à l'aide du tétrachlorure de carbone en présence d'acides minéraux déshydratants.

2° Soie de Givet (soie cuproammoniacale)

	Sèche		Mouillée	
	Elasticité	Ténacité	Elasticité	Ténacité
Soie de Givet (120 deniers)	13 %	120 grammes	7 %	25 grammes
	14 »	125 »	8 »	25 »
	14 »	125 »	8 »	35 »
	14 »	130 »	9 »	35 »
	14 »	130 »	9 »	35 »
	15 »	130 »	10 »	40 »
	15 »	130 »	10 »	40 »
	15 »	130 »	10 »	40 »
	15 »	140 »	10 »	40 »
	15 »	140 »	11 »	40 »

Moyennes
- A l'état sec: Ténacité . . . . 130,5 gr.; Elasticité . . . . 14,4 %
- A l'état mouillé: Ténacité . . . . 39,5 gr.; Elasticité . . . . 9,2 %

3° Soie viscose

	Sèche		Mouillée	
	Elasticité	Ténacité	Elasticité	Ténacité
Soie viscose (130 deniers)	8 %	135 grammes	10 %	35 grammes
	9 »	145 »	12 »	35 »
	11 »	145 »	13 »	40 »
	11 »	150 »	14 »	40 »
	12 »	155 »	14 »	40 »

Moyennes
- A l'état sec: Ténacité . . . . 146 grammes; Elasticité . . . . 10,2 %
- A l'état mouillé: Ténacité . . . . 38 grammes; Elasticité . . . . 12,6 %

4° Soie sthénose

	Séché		Mouillée	
	Elasticité	Ténacité	Elasticité	Ténacité
Soie sthénose (130 deniers)	7 %	200 grammes	7 %	130 grammes
	7 »	200 »	7 »	130 »
	8 »	210 »	8 »	140 »
	8 »	210 »	8 »	150 »
	9 »	220 »	8 »	150 »

Moyennes
- A l'état sec: Ténacité . . . . 208 grammes; Elasticité . . . . 7,8 %
- A l'état mouillé: Ténacité . . . . 140 grammes; Elasticité . . . . 7,6 %

(Ces essais sont les moyennes d'une foule d'essais exécutés à diverses reprises et, par conséquent, donnant une approximation des plus exactes.

2° *Au point de vue du prix de revient*, les résultats déjà obtenus industriellement, viennent confirmer d'une façon mathématique le prix de 8 francs le kilogramme déjà annoncé plus haut. (Pour des n^os^ moyens et en marche courante.)

Si on envisage que les prix de revient des diverses soies artificielles sont les suivants :

Soie de Chardonnet, environ	15 francs	le kilogramme
» cuproammoniacale, environ	12 »	»
» viscose, environ	8 »	»

on voit que, *la soie Viscose*, qui est la base de cette soie, pourrait seule rivaliser comme prix.

3° *Au point de vue de la consommation*, celle de la soie Sthénose ne sera plus limitée aux seuls articles qui ne doivent pas subir le contact de l'eau. Plusieurs industriels ont tissé le fil de Viscose sthénosé, et les tissus ont été reconnus solides à l'eau. Alors que la consommation était irrégulière, suivant que la mode favorisait tels ou tels articles ; elle deviendra nécessairement plus régulière avec ce textile, puisqu'il s'applique à tous les genres.

4° *Au point de vue économique*. — On sait que les prix de vente des diverses soies artificielles varient souvent d'une façon considérable. Les principaux producteurs ne pouvant toujours fournir la quantité nécessaire à la *consommation courante*, il en résulte des fluctuations très préju-

diciables. Celle-ci doit être fonction continue de la production ou réciprequement, de façon que l'équilibre s'établisse entre l'offre et la demande. C'est une fonction économique universelle, qui ne s'établit que peu à peu, avec l'*âge des produits manufacturés*, quand la spéculation ne vient pas fausser l'équilibre. Lorsque les produits sont neufs, *comme dans le cas actuel*, il s'écoule souvent beaucoup de temps, avant qu'un équilibre normal s'établisse entre la production et la consommation.

La consommation demande toujours des quantités de plus en plus grandes, et malgré l'accroissement de la production, la progression n'est pas aussi rapide. Il en résulte une augmentation dans le prix de vente, qu'établissent forcément les producteurs, pour défendre leurs stocks. A ce moment, la consommation raréfie ses demandes, trouvant les prix trop élevés, et elle se porte sur d'autres articles que la mode développe.

Les stocks de soie Artificielle commencent alors à grossir. A ce moment, les producteurs, craignant de voir une accumulation préjudiciable à leurs intérêts, baissent les prix ; le consommateur revient alors à ces textiles, y trouvant son avantage. Il développe à nouveau leur emploi dans la mode, et voilà comment, *par périodes*, il se produit des alternatives d'activité ou de dépression.

Il est bien évident que, dans l'intérêt de cette industrie naissante, il est indispensable d'éviter de pareilles fluctuations, qui ne peuvent être que préjudiciables à tous.

La situation économique sera modifiée lorsque ces textiles entreront dans la fabrication des tissus de grande industrie, car la consommation en sera régulièrement considérable, et la mode ne fera que développer son emploi d'une façon continue.

Jusqu'à présent, on emploie surtout la Soie Artificielle dans le cas où le brillant seul est exigé. Elle sert surtout en mélange avec d'autres fibres (avec le coton, avec le coton mercerisé, avec la soie naturelle... etc.), pour fabriquer des tissus fantaisie, des broderies, passementeries, dentelles, rubans... etc.

Son peu de solidité à l'eau étant la cause principale restreignant son emploi isolé.

Le procédé de Sthénosage de M. X. Eschalier, permettra donc maintenant, d'employer ces textiles pour tous usages, et il ouvre des débouchés qui, jusqu'alors, leur étaient fermés.

Le Sthénosage est applicable à toutes les Soies Artificielles, mais spécialement aux soies à base de Xanthate de Cellulose ou Soies Viscose.

On peut ajouter que la Soie à la Gélatine (Soie Vandura) pourra trouver de ce fait une impulsion nouvelle.

Description. — Le procédé consiste à traiter, dans certaines conditions physiques, les fils ou tissus de Soie Artificielle par la Formaldéhyde (H — COH) en présence d'agents convenables de condensation.

Les groupes H — C. OH de la formaldéhyde servent de liaison entre les chaînes cellulosiques, et forcent celles-ci à se condenser. Il est probable que l'action de l'aldéhyde Formique sur la Cellulose colloïdale primitive, est semblable à celle qui s'exerce sur la gélatine ; c'est une action catalytique.

Elle paraît également semblable à celle qui s'exerce dans la nature.

Une opinion généralement admise par les savants pour la formation des celluloses est la suivante :

L'acide carbonique atmosphérique produirait de la formaldéhyde avec mise en liberté d'oxygène d'après la réaction $CO^3H^2 = H.COH + O^2$.

Cette formaldéhyde serait le premier élément de constitution des hydrates de carbone dans la végétation. Elle serait ensuite l'agent de condensation donnant naissance aux celluloses et provoquant leur maturation. On retrouve, en effet, de la formaldéhyde dans les diverses phases de la végétation.

En rapprochant ces phénomènes physiologiques de l'action de la formaldéhyde dans le renforcement des Soies artificielles, la condensation des celluloses doit s'opérer dans les deux cas par le même processus de condensation des molécules.

Si nous représentons la cellulose primitive en C^6 par le Schéma développé ;

$$CH \left\langle \begin{array}{l} CH(OH) - CH(OH) \\ CH(OH) - CH(OH) \end{array} \right\rangle C . OH.$$

Nous remarquons qu'elle possède au moins quatre fonctions alcooliques secondaires CH(OH).

En faisant agir l'aldéhyde formique en présence d'agents de condensation sur cette cellulose colloïdale, les groupes cellulosiques sont incités à se relier entre eux. Cette action doit être une action de présence, car *la condensation des celluloses s'opère sans gain ni perte de poids*.

La présence des agents de condensation, les constantes physiques, etc., provoquent en quelque sorte la polymérisation de la chaîne cellulosique primitive qui doit se condenser en noyaux cycliques, en C^{12}, C^{18}, C^{24}, C^{30},... etc., suivant les schémas ci-après :

CH —— C . OH

CH . OH CH . OH CH . OH CH . OH

CH . OH CH . OH CH . OH CH . OH

C . OH —— CH

Cellulose condensée en C^{12}

CH —— C. OH

CH. OH CH. OH CH. OH CH. OH

CH. OH CH. OH CH. OH CH. OH

C . OH CH . OH CH . OH CH

CH —— —— C . OH

CH . OH CH . OH

Cellulose condensée en C^{18}. — Noyau cyclique triangulaire.

CH . OH CH . OH

CH —— —— C . OH

C . OH CH . OH CH . OH CH

CH . OH CH . OH CH . OH CH . OH

CH . OH CH . OH CH . OH CH . OH

CH CH . OH CH . OH C . OH

C . OH —— —— CH

CH . OH CH . OH

Cellulose condensée en C^{24}. — Noyau cyclique quadrangulaire.

La cellulose en C^{30} aurait une forme pentagonale; celle en C^{36} une forme hexagonale, etc..., de sorte que les noyaux primitifs reliés ainsi d'une façon cyclique auraient leur solidité assurée. Les celluloses seraient formées par la soudure de ces noyaux qui, rangés en masses compactes ou en longueur, donneraient naissance aux cellules agglomérées ou aux cellules ligneuses textiles.

L'influence des agents de condensation forcerait les molécules primitives à se grouper symétriquement au tour d'un centre d'attraction. La cellulose ainsi condensée deviendrait plus solide et, par suite, plus résistante à l'hydratation.

Sthénosage des soies artificielles.

On peut résumer comme ci-dessous les conditions dans lesquelles s'obtient le renforcement des Soies artificielles, à l'état sec, et surtout à l'état mouillé :

« *Action des aldéhydes, et plus particulièrement de la formaldéhyde* :

« 1° *En milieu acide;*

« 2° *En présence d'agents déshydratants;*

« 3° *En combinant le milieu acide et les agents déshydratants.* »

En dehors de ces conditions, ni la formaldéhyde, ni les autres aldéhydes ne donnent des résultats tangibles.

La troisième condition (milieu acide et présence d'agents déshydratants) est celle qui a donné les meilleurs résultats industriels utilisables.

Des écheveaux de Soie Viscose ont été imprégnés avec le bain suivant : [de façon analogue à celle décrite dans notre article : *Noir d'aniline d'oxydation sur soies et textiles artificiels*, (pages 91 à 101, *Moniteur Scientifique*, février **1907**)].

Bain	Formaldéhyde à 40 °/₀	15 grammes
	Alun de potasse	5 »
	Acide lactique à 80 °/₀ (1)	5 »
	Eau	75 »
	Total	100 grammes

Les fils imprégnés sont essorés de façon à garder leur poids de bain; puis, ils sont étendus dans un séchoir ou appareil de dessiccation chauffé à 30°-40° C., contenant de l'acide sulfurique concentré comme substance déshydratante. On maintient cette température jusqu'à ce qu'ils soient secs, puis on chauffe ensuite vers 55° C. pendant 5 heures.

Les fils sont ensuite lavés à fond et séchés.

Les essais dynamométriques ont donné comparativement :

Ténacité	Avant traitement	Fil sec	146 grammes
		» mouillé	38 »
	Après traitement	Fil sec	208 grammes
		» mouillé	140 »

Ces fils sont très brillants en sortant de ce traitement, et ils possèdent un toucher craquant absolument soyeux.

On remarquera que ces chiffres sont absolument convaincants. La réaction donne donc des résultats irréfutables.

Si on ménage la température et la durée d'action, l'augmentation de ténacité est un peu moindre, mais l'élasticité et la souplesse sont d'autant meilleures.

Industriellement, les fils imprégnés sont disposés sur un tourniquet analogue à celui employé pour le séchage des fils imprégnés des bains d'aniline (bains éméraldinagènes). [Voir pages 465 à 499, *fig.* 48. « La grande Industrie Tinctoriale »].

On opère comme pour la teinture en noir d'aniline d'oxydation, avec cette considération qu'il faut que l'étuve ou « la chambre d'oxydation » soit munie d'une cuvette ou bâche en bois doublé de plomb, contenant de l'acide sulfurique à 66° Bé, comme agent déshydrant.

« La chambre d'oxydation » (étuve) doit être construite à fermeture étanche, de façon à empêcher l'humidité de l'air extérieur de pénétrer.

L'action déshydratante et polymérisante a lieu surtout au moment de la dessiccation énergique, vers 50°-55° C.

Le prix de revient du *sthénosage* ne dépasse pas 0 fr. 50 par kilogramme de soie traitée.

(1) On peut employer aussi l'acide acétique, mais l'acide lactique convient mieux, car il n'est pas volatil Quelques formules emploient l'acide sans alun, d'autres l'alun de chrome sans acide, etc.

Il faut, comme matières premières, pour 100 kilogrammes de soie traitée :

Formaldéhyde à 40 % :	15 kilogrammes	à 100 francs	les 100 kilogrammes. . .	15 francs
Alun de potasse :	5 »	à 20 »	les 100 kilogrammes. . .	1 »
Acide lactique à 80 % :	5 »	à 110 »	les 100 kilogrammes. . .	5 »
Total.				21 francs

L'acide sulfurique est simplement hydraté, mais sa valeur se conserve presque intacte.

La main-d'œuvre est exactement la même que celle employée pour les noirs d'aniline d'oxydation, et, par conséquent, peu coûteuse.

Soie Sthénose

En dehors des procédés de Sthénosage appliqués sur les fils finis et sur les marchandises commerciales de Soie artificielle, on a réussi à fabriquer une « Soie Sthénose » à base de Xanthate de cellulose ou Viscose, dont les fils ressortent en fabrication absolument solides à l'eau.

Le procédé emploie, d'une part, plusieurs perfectionnements apportés dans la fabrication de la Soie Viscose, et, d'autre part, le sthénosage des fils en cours de fabrication.

Comme dans la fabrication de la Soie Viscose, la matière première employée est la cellulose presque pure (1) ou *la pâte de bois au Bisulfite*. Cette matière première est, au point de vue du prix, la plus avantageuse. Elle coûte environ 0 fr. 30 le kilogramme, et elle se dissout facilement dans les divers réactifs employés.

Avant de la traiter, il est nécessaire de la déchiqueter et de la débarrasser de toutes les broutilles, telles que brins de paille et matières étrangères qu'elle contient.

Ainsi purifiée mécaniquement, la pâte de bois est malaxée avec une lessive de soude caustique possédant le degré Bé nécessaire pour la caustification

Cette caustification de la cellulose s'effectue à l'aide de meules qui malaxent et broient cette pâte d'une façon parfaite, effectuant pour ainsi dire une dissolution mécanique de la cellulose dans la lessive caustique.

La pâte, ainsi préparée, est alors absolument apte à entrer en dissolution complète sous l'influence des réactifs suivants :

Après exprimage de l'excès de lessive caustique, la pâte est soumise à l'action du sulfure de carbone (comme dans la réaction du Xanthate de Cellulose ou Viscose). La dissolution dans ce procédé est plus rapide et plus complète, car la pâte malaxée mécaniquement, comme nous l'indiquons ci-dessus, entre en réaction immédiate, tandis que celle simplement imprégnée de lessive caustique et non traitée mécaniquement, demandait un temps très long pour se dissoudre. La dissolution n'était jamais parfaite, et il était nécessaire de filtrer, de laisser mûrir, d'enlever les bulles d'air interposées... etc. ; enfin une foule d'opérations qui sont supprimées par les perfectionnements apportés, ce qui abaisse d'autant le prix de revient.

Dans ce procédé perfectionné, les résultats obtenus pour la dissolution de la cellulose sont rapides et complets, avec le minimum d'appareils requis, tandis qu'auparavant, les résultats étaient incomplets, très longs et très douteux, pour obtenir une dissolution homogène. Les opérations très pénibles à surveiller et très douteuses, étaient très empiriques. Il était presque impossible de prévoir le moment exact où la solution visqueuse était à point pour pouvoir être filée. D'où irrégularité dans la filature, etc.

Il fallait classer les soies obtenues : on classait, *premier choix*, les soies régulières de bonne fabrication ; deuxième choix, troisième choix,... etc. et déchets, les fils irréguliers et non venus. Les déchets étaient considérables et le prix de revient de la soie montait également en proportion.

Les perfectionnements apportés ne comportent plus ces aléas. Les procédés mécaniques introduits donnent des dissolutions rapides et complètes. Les opérations du mûrissement sont plus simples. On supprime donc presque tous les imprévus qui existaient. La filature est régulière et on n'obtient que des fils de choix. On supprime une grande partie du matériel coûteux qui existait dans l'ancien procédé. Avec un capital modeste, il est maintenant possible d'installer une usine pour la fabrication de la soie sthénose et d'effectuer la mise en route à coup sûr.

La dissolution limpide obtenue est *boudinée* très simplement par le repos, dans un appareil à vide, puis filée *avec les tables Topham perfectionnées*.

Les fils obtenus sont renforcés en cours de fabrication par le procédé de M. Eschalier.

(1) F.-L. Steward, à Murrysville (Pa). — (Br. américain 845378. — 26 février **1907**.) — Cellulose extraite des tiges de maïs.

A. Gagedois, à Don. — (Br. américain 848361. — 26 mars **1907**.) — Pâte à papier.

Soies artificielles diverses

En outre des soies précédentes, passées dans le domaine industriel, il existe des travaux et des procédés originaux, qui n'ont pu jusqu'à présent donner lieu à une exploitation courante. Nous les citerons simplement comme mémoire.

1° *Acétate de cellulose et soies à l'acétate de cellulose.* — (Voir l'article de R. Bernard, *Mon. Scient.*, mai **1905**) (1).

Les soies à l'acétate de cellulose ne sont pas encore dans le domaine de l'industrie.

Dans le même ordre d'idées, on peut préparer diverses soies avec les éthers cellulosiques des acides gras.

Théoriquement, ces soies doivent posséder une solidité au mouillé, analogue à celles de l'acétate.

La cellulose éthérifiée possède en général, comme nous l'avons vu, une résistance plus considérable que celle de l'hydrocellulose.

C'est en étudiant plus intimement la matière cellulosique qu'on parviendra à obtenir des fibres artificielles idéales. Cross et Bevan ont démontré que la cellulose possédait des fonctions pouvant alternativement être transformées.

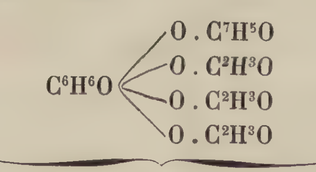
Tour à tour, la cellulose se combine aux acides ou aux alcalis ; ses fonctions prennent donc, suivant l'influence du milieu ou de la masse, des caractères positifs ou négatifs. Dans l'un ou l'autre cas, la cellulose est dépolymérisée, le groupement $(C^6H^{10}O^5)^n$ se disloque, l'eau d'hydratation s'interpose entre les molécules, et la dissociation se poursuit à l'extrême.

Dans cet état, elle entre en réaction facilement.

Elle donne, avec l'anhydride acétique, des acétates de cellulose ; avec le chlorure de benzoyle. les benzoates correspondants :

$$C^6H^8O^3 \left< \begin{matrix} O\,.\,C^7H^5O \\ O\,.\,C^7H^5O \end{matrix} \right. , \text{ etc...}$$

Elle peut encore donner des éthers mixtes :



Ether triacétyl-benzoyl-cellulosique

Elle se dissout facilement dans les hydrates alcalins lorsqu'elle est à l'état gélatineux. *On pourrait, dans les usines de soie artificielle, utiliser les déchets considérables de cellulose hydrolysées, en transformant ces celluloses en éthers cellulosiques, acétates ou benzoates.* On obtiendrait ainsi des solutions servant à confectionner des produits plastiques marchands.

Ethers cellulosiques. — Quoique les éthers organiques de la cellulose, et en particulier, l'*acétate de cellulose*, ne soient pas encore entrés dans le domaine industriel en tant que soies artificielles, des progrès importants dans cette voie ont été réalisés. Il faut prévoir le moment où ce composé entrera en ligne.

---

(1) Farbenfabriken Friedr. Bayer. — (Br. français, n° 350442. — 30 décembre **1904**). — Fabrication de fils brillants à l'acétate de cellulose.

A. Corti (Dubendord). — (Br. américain, n° 826229. — 20 mai **1905**. — 17 février **1906**). — Acétate de cellulose.

G.-W. Miles. — (Br. français 358079. — 27 septembre **1905**).

Belmont, Mass. — (Br. américain 838350. — 23 avril **1907**). — Préparation des dérivés éthérés des acides gras cellulosiques.

H.-S. Mork, W.-H. Walker et A.-D. Little, Boston, Mass. — (Br. américain n° 729149. — 3 octobre **1902**. — 13 juin **1905**). — Soie à l'acétate de cellulose.

Lederer. — D. R. P. n° 163316. — (Br. français 368766. — 10 août **1906**). — Soie à l'acétate de cellulose.

Société Knoll et C°. — (Br. français 369123. — 10 août **1906**). — Acétates de cellulose.

Chemical Products C°, à Boston. — (Br. américain 854374. — 21 mai **1907**). — Acétate de cellulose à texture fibreuse.

L'acétate de cellulose possède, on le sait, des qualités de résistance supérieures aux autres soies. A l'état mouillé surtout, cette fibre est d'une solidité qui surpasse toutes les autres. Malheureusement, son prix de revient actuel aura des difficultés à concurrencer celui des autres. Au point de vue « isolant », ses usages sont très appréciés. Seule, la souplesse des fibres laisse à désirer (*Les pellicules et les enduits isolants sont entrés dans le commerce, mais non les fils*).

Les acétates de cellulose s'obtiennent en général par l'action de l'anhydride acétique ou du chlorure d'acétyle, sur la cellulose ou l'hydrocellulose, en présence d'un agent de condensation (1).

Les méthodes sont nombreuses, et suivant les conditions physiques dans lesquelles s'effectuent les réactions, les cellules acétylées diffèrent entre elles.

Les unes sont insolubles dans la plupart des solvants habituels ; les autres sont solubles dans un mélange de phénol et d'acétone, ou dans l'acétone pure, dans le chloroforme, l'épichlorhydrine, le benzoate d'éthyle... etc. Mais ce sont des solvants coûteux et c'est un obstacle pour le prix de revient industriel des fibres.

Les éthers butyriques de la cellulose s'obtiennent d'une façon analogue ; ils n'ont pas d'applications pratiques.

On obtient facilement le *benzoate de cellulose* $C^6H^9O^4 - O\text{-}C^7H^5O$ en faisant réagir le chlorure de benzoyle et la cellulose sodiques en proportions moléculaires.

Avec la cellulose du coton, on obtient un benzoate à structure fibreuse. — Cette structure n'est pas altérée par la dissolution et ce fait est digne de remarque, car il contrôle ce que nous avons indiqué déjà à ce sujet, à propos de l'emploi des celluloses fibreuses textiles, de préférence à l'emploi des celluloses de la pâte de bois, pour l'obtention de fibres artificielles plus régulières et plus solides.

Pour atteindre le maximum de benzoylation, on doit employer d'après Skraup, 1 molécule de cellulose pour 7 molécules de soude NaOH et 5 molécules de $C^7H^5O - Cl$.

A mesure que la benzoylation avance, on remarque que la structure fibreuse disparaît. Le microscope décèle cette structure dans le benzoate simple, mais dans le dibenzoate, elle prend la forme d'une masse amorphe.

Jusqu'à présent, *les éthers cellulosiques*, quoique présentant des qualités supérieures au point de vue solidité à l'usage, ne sont pas entrés, comme nous l'avons déjà dit, dans le domaine industriel, en tant que fibres textiles soyeuses. Le prix de revient et la dureté sont les principaux obstacles. Les efforts des techniciens ont porté surtout sur les moyens d'améliorer la solidité des soies artificielles à l'état mouillé.

2° *Soie de cellulose au chlorure de zinc.* — Foltzer. — (Br. français 345687. — 15 juillet. — 8 décembre 1904). — Dissolution de la cellulose dans le chlorure de zinc et le sulfate de cuivre.

3° *Soie de cellulose aux acides sulfurique et phosphorique.*

4° *Soie de cellulose à la soude caustique.* — Nous avons indiqué, page 98 (*Mercerisage*, « La grande industrie tinctoriale »), que *les cotons chlorés fortement*, se dissolvaient en partie dans les lessives de soude du mercerisage. L'oxycellulose formée est donc soluble dans la soude caustique en donnant un cellulosate alcalin.

La nature alcoolique de certains (OH) contenus dans la cellulose serait donc bien établie.

On a pu, en triturant longtemps de la cellulose finement divisée et bien blanche, avec des lessives concentrées de potasse ou de soude caustique, faire entrer cette cellulose en dissolution.

Elle formerait un cellulosate alcalin analogue aux alcoolates, soluble dans un excès d'alcali.

Cette cellulose dissoute peut être régénérée et former des fils artificiels exactement comme par les autres procédés.

On file la dissolution alcaline limpide et on la coagule en la faisant passer à travers des liquides acides.

5° *Soie à base de gélatine. Soie Vandura.*

6° *Soie à base de caséine.* — F. Todtenhaupt. — (Br. français 356404. — 25 juillet. — 29 novembre 1905).

7° *Procédé de fabrication de fils textiles à l'aide des matières protéiques du lait.* — H. Timpe. (Br. français 356508. — 28 juillet. — 1er décembre 1905), etc.

Nouveaux textiles artificiels. — Par des procédés analogues, on sait qu'on a réussi à fabriquer des crins, des cheveux artificiels, des matières plastiques,... etc. Là ne devaient pas s'arrêter les progrès accomplis. Il m'a été donné d'examiner des échantillons de *Textiles artificiels, produits en vrac, et régénérés absolument sous formes ligneuses, prêtes à être filées.* L'aspect d

---

(1) Francis J.-G. Beltzer. — Voir Etudes sur les éthers cellulosiques des acides gras. R. G. C., 16 décembre 1906.

ces textiles est semblable à celui des laines de belle qualité. Ce nouveau textile, d'origine cellulosique, peut être obtenu par précipitation en vrac, de solutions cellulosiques convenables à l'aide de l'eau salée ou même de l'eau de mer. Il confirme ce que nous disions précédemment, au sujet de la régénération à l'état fibreux des celluloses fibreuses dissoutes dans certaines conditions, telles que la structure fibreuse se trouve conservée même dans les dissolutions. D'autre part, il confirme encore ce que nous disions au sujet des diverses phases de maturation des solutions xanthogéniques, à savoir : que la deuxième phase donne encore un composé soluble dans l'eau alcaline et dans l'eau pure, mais insoluble dans l'eau salée, qui précipite la cellulose, et la régénère suivant la structure physique sous laquelle elle est entrée en dissolution.

Quoi qu'il en soit, le prix de revient de ce textile régénéré en vrac ne dépasserait pas 0 fr. 50 le kilogramme, et sa filature se ferait comme celle du coton ou de la laine naturelle. Si dans un avenir approché, la fabrication de ce textile artificiel se réalise, il reviendra donc meilleur marché que les cotons ordinaires et il aura l'aspect de belle laine solide et brillante.

En dehors de ces textiles, nous devons signaler ici un nouveau procédé d'obtention des matières plastiques, réalisant par des moyens analogues un nouveau *caoutchouc artificiel*. Ce procédé confirme encore ce que nous avons dit au sujet de la régénération des celluloses dissoutes.

Il est évident, dans ce cas, qu'il faudra faire usage, pour la dissolution, de matières premières cellulosiques *non fibreuses* et il faudra surveiller cette dissolution et les phases de maturation, de façon à obtenir, par précipitation, des celluloses amorphes et compactes. D'autre part, il sera nécessaire pour conserver l'élasticité de la masse amorphe précipitée de lui faire subir des dessiccations et des opérations spéciales.

Comparaison des diverses soies artificielles

La comparaison peut porter sur deux points différents :

1° Au point de vue des qualités requises pour l'usage ;

2° Au point de vue de leur prix de revient.

Si on prend la soie naturelle comme type vers lequel doivent tendre les soies Artificielles, on remarque déjà que le brillant de ces dernières est supérieur, mais la solidité est inférieure.

Si on prend le coton mercerisé comme type, la solidité au mouillé des soies artificielles est bien inférieure.

Sous l'action de la chaleur, la soie artificielle est détruite. En exposant un tissu mélangé de ces divers textiles, à une température de 200°C., le coton, la laine ou la soie naturelle ne sont pas altérés. L'échantillon, ainsi traité, permet d'évaluer combien le tissu renferme de Soie artificielle. Cette dernière tombant en poussière, la différence de poids donne la proportion contenue.

Les textiles d'origine végétale supportent, comme on sait, les traitements alcalins les plus énergiques, lavages, savonnages, lessivages sous pression, chlorages, teintures et apprêts énergiques.

Les textiles d'origine animale supportent, de leur côté, les traitements acides les plus énergiques ; (carbonisation des tissus mi-laine et mi-soie), permettant de sauver ces derniers.

Le textile artificiel idéal devrait se rapprocher autant que possible de l'un ou l'autre textile naturel.

Déjà les Ethers cellulosiques, comme l'*Acétate de cellulose*, fournissent des fibres se rapprochant camme solidité de ces textiles naturels. La solidité à l'eau est excellente.

La Soie Sthénose est celle qui paraît appelée, par ses qualités au point de vue pratique, à se rapprocher du textile artificiel idéal.

Au point de vue de la comparaison des prix de revient, nous savons que les diverses soies artificielles au Collodion, mettent en œuvre des matières premières plus coûteuses que les soies cuproammoniacales et Viscose.

L'acide nitrique, l'alcool, l'éther, ...etc., sont des matières premières de prix plus élevés que l'ammoniaque, le carbonate de cuivre, la soude caustique, le sulfure de carbone, etc.

Il est vrai qu'on récupère en grande partie ces produits, mais cette récupération ne s'effectue pas sans dépenses (1), (2), (3), (4).

---

(1) Société anonyme de Chardonnet, Besançon (France). — (Br. français 354398. — 17 mai. — 4 octobre **1905**). — Régénération de la ouate et de la mousseline à filtrer le collodion.

(2) J. Douge. — (Br. français 356885. — 21 avril **1905**). — Récupération des solvants collodion.

(3) J.-M.-E. Dervin. — (Br. français 350298. — 8 novembre **1904**. — 21 décembre **1905**). — Récupération de l'alcool et l'éther dans l'air des ateliers fabriquant la soie au collodion. — (5717 : addition. — 4 mai **1905**).

(4) Société de Chardonnet italienne (Padoue). — (Br. français 367803. — 6 juillet. — 10 novembre **1906**). — Récupération des mélanges alcool et éther. — (Additions 7951 et 8329).

H. Vittenet, Villefranche-s/Saône. — (Br. américain 842125. — 22 janvier **1906**).

Peut-être le prix de revient final est-il racheté par une fabrication plus facile, ne donnant pas de déchets inutilisables, et nécessitant une main-d'œuvre moindre, ou moins expérimentée.

La soie à base de nitrocellulose est la première en date, elle a une impulsion commerciale et une avance considérable sur les deux autres. Elle peut actuellement, par la vitesse acquise et sa réserve de capitaux, lutter contre ses concurrentes.

Les Soies Glanzstoff et Viscose sont entre elles, au point de vue des dépenses en matières premières, à peu près sur le même pied. D'un côté, l'ammoniaque et le carbonate de cuivre ; et de l'autre, la soude caustique et le sulfure de carbone se compensent. Ce sont les principales matières employées. On récupère dans les procédés de fabrication une partie du sulfate de cuivre et de l'ammoniaque des soies cuproammoniacales (1), mais la soude caustique et le sulfure de carbone des soies Viscose sont complètement utilisés.

Si on envisage l'acquis et la main-d'œuvre exercée, il semble que la soie cuproammoniacale doive être favorisée.

La Soie de Givet marche industriellement d'une façon courante, les fils sont de qualité constante.

La Soie Viscose a éprouvé jusqu'à ces derniers temps, des difficultés plus longues à vaincre pour sa marche régulière.

Provient-elle d'une main-d'œuvre moins exercée ou de difficultés techniques plus pénibles à mettre au point?

Cette soie étant la dernière en date, il est évident qu'elle a dû faire école et payer son tribut à la mise en pratique industrielle. Mais, actuellement, ces difficultés, inhérentes à toutes les entreprises nouvelles, sont vaincues, et la marche devient courante.

Actuellement, on estime que le prix de revient de la Soie de Chardonnet est de 15 francs le kilogramme.

Celui de la Soie cuproammonique s'évalue à 12 francs environ. Celui de la soie Viscose à 7 fr. 50 le kilogramme.

La Soie Viscose *Sthénosée* revient à 8 francs environ.

Le prix de vente général est en moyenne de 20 à 25 francs le kilogramme. On voit les bénéfices considérables que cette industrie peut réaliser, *en admettant une marche régulière.*

Dans un avenir, peut-être pas éloigné, les diverses usines fabriquant la soie artificielle auront intérêt à se syndiquer pour maintenir les prix de vente (2).

---

(1) R. Linkmeyer. — (Br. français 353187. — 10 avril **1905**). — Récupération de l'oxyde de cuivre des soies Glanzstoff. — (Br. français 356402. — 25 juillet. — 29 novembre **1905**.) — *Récupération de l'ammoniaque.*

R. Linkmeyer, à Hertford. — (Br. américain 852126. — 30 avril **1906**). — Récupération de l'ammoniaque. — (Br. américain 842568. — 29 janvier **1907**).

(2) Brevets parus dernièrement :

A. Voight, à Hamm-s/Sieg. — (Br. américain 855869. — 4 juin **1907**). — Nitration de la cellulose.

Fremery-Bronnert et Urban. — (Br. américain 856857. — 11 janvier **1907**). — Fils de cellulose cuproammoniacale.

W.-H. Perkin Junior, à Manchester. — (Br. américain 856906. — 11 juin **1907**). — Ininflammabilité des fils au collodion.

R. Linkmeyer, à Bruxelles. — (Br. américain 857640. — 25 juin **1907**). — Soie cuproammoniacale.

E. Crumière. — (Br. français 375827. — 16 mars. — 24 juillet **1907**). — Procédé de lavage et de décuivrage complet de la soie cuproammoniacale.

G. Boucquey. — (Br. français 367065. — 23 mars. — 30 juillet **1907**). — Procédé de dissolution de cellulose par un sel de cuivre.

LA RECHERCHE DES COLORANTS SUR LES FIBRES VÉGÉTALES (1)

Par MM. **A. G. Green, A. Yeoman, J. R. Jones, F. G. C. Stephens** et **G. A. Haley.**

Il y a deux ans, Green, Yeoman et Jones, ont décrit une marche systématique permettant de rechercher les matières colorantes fixées sur les fibres animales (2). Par cette méthode les propriétés tinctoriales des divers colorants soit acides, basiques, directs ou pour mordants sont déterminées par l'essai dit *stripping test* (ou démontage de la couleur), tandis que leur nature chimique se trouve établie par leur réduction et la réoxydation des produits formés. En essayant d'appliquer les mêmes principes à la recherche des couleurs fixées sur les fibres végétales en particulier, le coton, on se heurte à des difficultés. Celles-ci sont dues plus spécialement à l'influence qu'exercent les mordants sur les propriétés des colorants et elles proviennent également de la différence d'affinité que présentent les matières colorantes vis-à-vis des deux catégories de fibres. C'est ainsi que certaines matières colorantes basiques, par exemple, qui sont facilement réduites par l'hydrosulfite de sodium lorsqu'elles sont fixées sur la laine, restent, au contraire, inattaquées quand elles sont déposées sur coton à l'état de laques tannifères. De même le démontage (stripping) que provoque l'acide acétique sur les teintures sur laine ne réussit pas quand ces colorants sont fixés sur coton. Dans le cas de la laine, le leucodérivé du colorant reste en majorité fixé à la fibre après la réduction, tandis que dans le cas des fibres végétales ce fait ne se produit pas. Enfin on est obligé de tenir compte que les colorants pour coton comprennent un grand nombre de groupes séparés dont quelques-uns ne figurent pas dans la teinture de la laine et de plus que l'on a à examiner non seulement les échantillons teints, mais aussi ceux imprimés. Le problème est donc ici plus complexe et plus difficile que celui qui a déjà été traité. Les auteurs ont trouvé qu'il est nécessaire d'employer ici une méthode un peu différente quoique basée sur les mêmes principes généraux, en la présentant les auteurs n'ont pas la prétention d'être absolument complets, mais, au contraire, ils se rendent parfaitement compte que cette méthode est susceptible de perfectionnements. Pourtant quoique incomplète, cette analyse pourra servir de point de départ à des travaux ultérieurs. Il est d'ailleurs, à supposer qu'une méthode absolument parfaite ne pourra jamais être élaborée par suite des variations que l'on constate dans les propriétés et les caractères d'individus chimiques appartenant à un même groupe de colorants et aussi par suite du fait que beaucoup de matières colorantes occupent une position intermédiaire entre deux groupes. Quoi qu'il en soit ces essais nécessitent de la part de l'opérateur une très grande habileté qui doit toujours être considérée comme une condition essentielle de succès.

Les points suivants ont dû être examinés avec une attention particulière. La présence du tanin comme mordant donne lieu à des difficultés ; on est obligé de l'éliminer par une ébullition avec la soude caustique, mais pour empêcher la matière colorante d'être démontée on sature la solution de soude par du sel marin. Les colorants basiques sont ainsi retenus sur la fibre à l'état de bases libres que l'on peut aisément démonter par ébullition avec de l'acide acétique ou de l'acide formique étendu. Quoique la plupart des matières colorantes ne sont pas détruites par la lessive de soude salée certaines laques colorées telles que le rouge turc sont partiellement décomposées. Dans ces conditions l'extrait acétique ou formique ne présente pas en général la même coloration que l'échantillon teint. Dans le but d'éviter les erreurs dues à ce fait, les auteurs recommandent d'ajouter à la solution colorée obtenue une solution de tanin ; s'il se forme un précipité cela indique qu'on a affaire à un colorant basique. Comme on l'a déjà indiqué, certains colorants basiques fixés sur tanin ne sont pas réduits par l'hydrosulfite ou bien s'il y a formation de leucodérivé celui-ci passe dans la liqueur et rend ainsi la réoxydation sur fibre impossible. Pour tourner la difficulté (dans le cas des colorants basiques) les auteurs transfèrent la matière colorante sur de la laine et effectuent sur celle-ci la réaction de l'hydrosulfite et du persulfate. Ce transfert de la couleur du coton sur la laine se fait très facilement après avoir éliminé le tanin, comme on le verra plus loin ; cet artifice présente de plus le sérieux avantage de pouvoir renforcer les teintures pâles en transférant sur une petite surface de laine, la matière colorante reportée sur une grande surface de coton : on facilite ainsi l'examen des réactions. Enfin, un dernier avantage résultant de ce traitement c'est qu'il permet d'effectuer une séparation dans le cas où l'on aurait affaire à un mélange de couleurs, car l'affinité de ces diverses composants pour la laine est ordinairement différente.

On a également adopté la méthode de transfert sur laine quand il s'agit d'appliquer la réaction de l'hydrosulfite aux colorants acides.

Il existe une catégorie de couleurs qui occupent une position intermédiaire entre les colorants basiques, et les colorants pour mordants ce sont les dérivés de la gallocyanine et les couleurs pour chrome de la série de la rosaniline. Ces composés contiennent, en effet, les groupements caractéristiques des produits basiques et des couleurs pour mordants. Quand on les traite successivement par la soude caustique salée, puis par l'acide formique ils se comportent comme des colorants pour mordants et la solution acide donne avec le tanin une précipitation quoique moins distincte que les couleurs basiques. Pour les distinguer de ces derniers on s'appuie sur le fait qu'ils ne peuvent pas être transférés sur laine par la méthode habituelle.

---

(1) *Journal of the Soc. of Dyers and Colourists*, octobre **1907**, p. 252.
(2) *Moniteur Scientifique*, **1906**, p. 181.

Dans le cas de matières colorantes qui ne sont ni acides, ni basiques, l'essai de réduction et d'oxydation doit être fait sur la fibre de coton elle-même. Au début, les auteurs ont rencontré une difficulté considérable dans l'application de l'essai à l'hydrosulfite par suite de la grande résistance que présentent vis-à-vis de ce réactif les colorants azoïques et particulièrement les azoïques produits sur fibre. La difficulté a été vaincue en appliquant la propriété récemment découverte que possède l'hydrosulfite de pouvoir être rendu plus actif par la présence de très faibles quantités de certaines matières colorantes ou d'autres substances réductibles. Les produits qui exercent cette action de la manière la plus marquée sont l'écarlate d'induline, l'alizarine et l'anthraquinone. C'est cette dernière qui convient le mieux parce qu'elle ne colore pas le coton, ajoutée en petite quantité à l'hydrosulfite (appelé dans la suite *hydrosulfite X*) elle permet à ce réactif de provoquer la réduction dans tous les cas.

Les auteurs n'ont pas pu trouver une méthode permettant de distinguer entre les couleurs salines (directes) appliquées directement par teinture, celles qui ont été fixées par développement sur la fibre avec des diazoïques et celles fixées par un traitement ultérieur à la formaldéhyde. Dans tous ces cas, lorsqu'on fait bouillir un morceau de coton blanc avec l'échantillon coloré celui-ci dégorge plus ou moins ; la plupart du temps la coloration du coton blanc est moins prononcée s'il s'agit d'une couleur fixée par développement que s'il s'agit d'une simple teinture et avec un peu d'habitude on peut arriver à établir une distinction. Cependant quand on a affaire à des couleurs noires, il n'existe pas de procédé donnant des résultats certains. De plus, comme au point de vue chimique il n'existe pas de différence entre la matière colorante, qu'elle soit produite sur fibre par développement ou qu'elle soit préparée d'abord en substance et fixée ensuite par teinture, il est évident qu'il ne peut pas exister d'essai chimique permettant de les différencier. La difficulté se trouve encore augmentée par le très grand nombre de matières colorantes que renferme le groupe de colorants salins.

Pour l'identification de colorants sulfurés, les auteurs utilisent faute de mieux la réaction du chlorure stanneux. Cette réaction est effectuée dans les conditions indiquées par Green et Stephens (1). Il convient de n'accepter les indications de ce procédé que sous certaines réserves, car il comporte plusieurs sources d'erreurs dont quelques-unes ont déjà été signalées (*loc. cit.*). M. Hollenweger a trouvé que beaucoup de colorants salins, quoique n'étant pas des couleurs sulfurées, dégagent de l'hydrogène sulfuré quand on les chauffe avec du chlorure d'étain ; cela tient vraisemblablement à ce que les groupes sulfoniques se trouvent partiellement réduits. Il est donc nécessaire d'éliminer au préalable les colorants salins avant d'effectuer la recherche des colorants sulfurés.

Dans les tables qui suivent, on a indiqué dans chaque division une liste comprenant les principaux colorants de la série. Cette liste ne peut être considérée que comme une simple indication, car il est impossible d'énumérer toutes les substances appartenant respectivement à chacun des groupes.

Réactifs

Ammoniaque diluée 1/100. — On dilue 1 centimètre cube d'ammoniaque concentrée au volume de 100 centimètres cubes avec de l'eau distillée.

Soude caustique diluée. — On dissout 10 grammes de soude dans 100 centimètres cubes d'eau.

Soude caustique salée. — On ajoute 10 centimètres cubes d'une solution concentrée de soude à 35 ou 40 °/₀ de soude NaOH à 100 centimètres cubes d'eau salée saturée.

Acide formique à 90 °/₀. — On emploie l'acide commercial.

Acide formique étendu à 1/100. — On ajoute 1 centimètre cube d'acide formique commercial à 100 centimètres cubes d'eau distillée.

Acide chlorhydrique dilué 1/20. — On ajoute 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré à (30 °/₀) à 100 centimètres cubes d'eau.

Solution de savon. — On dissout 10 grammes de savon dans 300 centimètres cubes d'eau.

Solution de tanin. — On dissout 10 grammes de tanin et 10 grammes d'acétate de soude dans 100 centimètres cubes d'eau.

Solution d'hypochlorite. — On utilise une solution d'hypochlorite de chaux fraîchement préparée à 5° Twadell (3°,4 Beaumé).

Hydrosulfite A. — Une solution à 10 °/₀ d'hydrosulfite NF ou d'hyraldite ou une solution à 5 °/₀ d'hydrosulfite NF concentré ou de rongalite (hydrosulfite formaldéhyde).

Hydrosulfite B. — La solution précédente est acidifiée par l'addition de 1 centimètre cube d'acide acétique glacial à 200 centimètres cubes de liquide.

Hydrosulfite X. — On dissout 50 grammes de rongalite ou d'hydrosulfite NF dans 125 centimètres cubes d'eau chaude, d'autre part, on pulvérise finement 1 gramme d'anthraquinone et on le transforme en pâte par l'addition d'un peu de solution d'hydrosulfite. On ajoute cette pâte à la solution précédente chaude, et on chauffe le tout pendant 1 ou 2 minutes à 90° C. on dilue ensuite avec de l'eau froide à 500 centimètres cubes, puis après refroidissement on ajoute 1,5 c. c. d'acide acétique glacial et on conserve dans un flacon bouché à l'émeri dont le bouchon est bien graissé. Le réactif ainsi préparé est vérifié de temps en temps en essayant son action sur le coton teint avec du bordeaux d'α-naphtylamine ; celui-ci doit être entièrement déchargé après une ébullition de 1 ou 2 minutes avec le réactif. On peut remplacer l'anthraquinone par la β-oxyanthraquinone que l'on emploie de la même manière ou après dissolution dans un peu d'alcool ; elle a l'avantage de fournir une solution claire mais dont l'emploi n'est pas général.

Solution de persulfate. — On prépare une solution saturée à froid de persulfate de potassium ou une solution de persulfate d'ammoniaque à 2 °/₀.

---

(1) *Journ. of Soc. of and colourists*, **1907**, p. 118. Voir *Moniteur Scientifique.*

Chlorure stanneux.— On mélange 100 grammes de chlorure stanneux, 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 30 % et 50 centimètres cubes d'eau. Dans la recherche des colorants sulfurés on peut remplacer le chlorure d'étain par le chlorure de titane.

Mode opératoire

Généralités. — Toutes les réactions sont faites dans des tubes à essais, ordinairement avec des morceaux de tissu de 2 à 4 centimètres carrés recouverts d'environ 2 à 3 centimètres de réactif. On juge du degré du démontage en comparant l'intensité de la coloration de l'échantillon traité à celle du morceau primitif ; la coloration de la solution diffère de celle du tissu et peut rarement donner une indication. Dans l'essai des impressions sur calicot les différentes nuances doivent être traitées séparément ; pour cela on les découpe avec soin. Si l'on a un tissu mélangé, laine et coton, soie et coton, on essaye les deux fibres à part après avoir séparé la chaîne de la trame. Il peut arriver quelquefois que l'on se trouve embarrassé pour définir correctement une nuance, par exemple, faut il classer un bleu-violacé parmi les rouges ou parmi les bleus ? Dans ce cas, on emploiera les deux tables, celle des rouges et celle des bleus ; comme le principe de la méthode est le même on ne pourra pas être induit en erreur. La même remarque peut s'appliquer aux mélanges, par exemple, un vert peut nécessiter l'usage des tables correspondant au jaune et au bleu. Pour distinguer les différents individus d'un même groupe on pourra se servir des colorations produites par l'acide sulfurique concentré publiées par Luange, Gnehm, Hermann, etc. Comme confirmation des résultats trouvés, il est bon de comparer l'échantillon considéré avec un échantillon teint avec la matière colorante qui a été indiquée par la recherche analytique ; cet examen portera sur la nuance et les réactions.

Il est évident que dans bien des cas, la marche analytique peut être de beaucoup simplifiée par l'exclusion *a priori* de certaines matières colorantes dont la présence est rendue improbable par suite de la nuance, du mode d'application, etc.

Démontage des couleurs acides (*Stripping test*). — Quelques colorants salins sont partiellement démontés par l'ammoniaque étendue ; ce fait pourrait les faire confondre avec les couleurs acides. Pour éviter cette cause d'erreur, il est bon d'ajouter un morceau de coton blanc lors de l'essai. S'il s'agit d'un colorant acide, le coton reste blanc ou se colore très peu, mais devient blanc par un lavage à l'eau bouillante.

Transfert des couleurs basiques sur laine. — On élimine le tanin en faisant bouillir pendant 1/2 minute l'échantillon avec de la soude caustique salée ; on lave ensuite pour éliminer la soude et on fait bouillir avec un morceau de laine blanche dans de l'eau ordinaire pendant 1 ou 2 minutes. Dans la plupart des cas, la matière colorante quittera entièrement le coton pour teindre la laine en nuance nourrie (on a eu soin de choisir le morceau de laine de manière à ce que sa surface soit environ 1/2 de celle du coton). Si la coloration ne se développe pas sur la laine on ajoutera 1 ou 2 gouttes d'acide formique à 1/100. Dans le cas de quelques colorants plus difficiles à démonter comme les gris basique il est nécessaire de faire l'extraction avec de l'acide chlorhydrique au 1/20 et de neutraliser avec soi cette solution par l'ammoniaque avant de teindre la laine.

Transfert des couleurs acides sur laine. — Il se fait très simplement en faisant bouillir le coton avec un petit morceau de laine dans de l'acide formique dilué à 1/100.

Réaction du tanin pour les colorants basiques. — On ajoute quelques gouttes de solution de tanin au liquide venant de l'extraction à l'acide formique on agite convenablement et si le précipité ne se forme pas immédiatement on laisse reposer pendant quelques minutes quelques matières colorantes telles que les rhodamines, les gallocyanines et les couleurs au chrome de la rosaniline ne se précipitent que lentement et le précipité étant très tenu se remarque difficilement.

Essai de dégorgeage des colorants salins. — Dans cet essai on procède ainsi, on fait bouillir dans un tube un petit morceau de l'échantillon avec un morceau de coton blanc mercerisé et une solution de savon pendant une minute. On peut aussi remplacer le savon par une solution de carbonate de soude à 5 %.

Recherche des colorants sulfurés par l'acétate de plomb. — On recouvre dans le tube à essai l'échantillon de dessus avec une solution de chlorure d'étain. On recouvre l'embouchure du tube à essai d'un morceau de papier à filtrer bien noué et au centre duquel on place avec une baguette de verre une goutte d'acétate de plomb. On chauffe le tube à essai de manière à amener son contenu à l'ébullition si la goutte d'acétate de plomb prend une coloration brune, c'est qu'on a affaire à un colorant sulfuré. En prolongeant l'ébullition, la tache noire va disparaître par suite de l'acide chlorhydrique qui se dégage ; celui-ci détruit le sulfure de plomb. Pour éviter les erreurs provenant du fait de la présence de matières étrangères sulfurées dans le coton, on fait bouillir au préalable celui-ci avec une solution de soude caustique à 10 %. Il faut alors se rappeler que la réaction des colorants sulfurés devient par ce traitement moins nette. Il est aussi bon de ne pas se servir dans cette recherche de tube à essai ayant servi à faire une réduction par l'hydrosulfite car dans cette réaction le verre se recouvre d'une mince pellicule de soufre qui est ensuite transformé en hydrogène sulfuré par le protochlorure d'étain.

Essai de réduction et de réoxydation. — On effectue la réduction avec l'hydrosulfite X en faisant bouillir l'échantillon avec le réactif pendant 1/2 minute à 2 minutes. Les azines, thiazines, oxazines, etc., et la plupart des azoïques sont complètement réduits après 1/2 minute, mais les azoïques insolubles et certains colorants salins demandent une durée de 1 à 2 minutes pour être entièrement réduits. Dans l'essai de réoxydation, on expose l'échantillon réduit au-dessus d'une fiole d'ammoniaque ce qui facilite la réoxydation du leuco.

TABLEAU I. — Couleurs jaunes et orangées

On fait bouillir l'échantillon avec de l'ammoniaque diluée à $\frac{1}{100}$

La couleur est démontée. On fait bouillir avec de l'eau acidulée en présence de laine blanche.	La couleur n'est pas transférée sur la laine. On a trouvé de l'étain dans les cendres.					Graines de Perse sur mordant d'Etain	1
	La couleur est transférée sur laine. *Couleur acide*. On fait bouillir avec l'hydrosulfite B.	Il n'y a pas décoloration, groupe de la *Pyrone* ou *Quinoléine*.				Jaune de quinoléine Orangé d'Eosine	2
		Il y a eu décoloration permanente. *Couleur Azoïque*.				Jaune Indien Orangés H, G etc.	3
La couleur n'est pas pas démontée : On fait bouillir une demi-minute avec NaOH salée, rince et fait bouillir à 2 reprises avec l'acide formique $\frac{1}{100}$.	La couleur est complètement détruite ; les solutions alcaline et acide sont incolores. On traite la fibre primitive par le sulfhydrate d'ammoniaque.	La fibre noircit. On trouve du chrome dans les cendres.				Jaune de chrome Orangé de chrome (chromate de plomb)	4
		La fibre ne noircit pas. On fait bouillir avec l'hydrosulfite X.	Il n'y a pas décoloration. On recherche Al dans les cendres.	On trouve Al.		Jaune d'Alizarine A	5
				Il n'y a pas d'Al.		Thioflavine T	6
			Il y a décoloration.			Flavinduline	7
	La couleur est complètement ou passablement démontée. L'extrait coloré précipite par le tanin : *Colorant Basique*. On transfère sur laine et fait bouillir avec l'hydrosulfite B.	La laine n'est pas décolorée. On fait bouillir le coton avec HCl à $\frac{1}{20}$.	Il y a décoloration.			Auramine	8
			Pas de décoloration. Les solutions dans H^2SO^4 conc. et dans l'alcool sont fluorescentes Acridine.			Phosphine, Benzoflavine Jaune d'Acridine Orangé d'Acridine	9
		La laine est décolorée d'une façon permanente Azoïques.				Chrysoïdine Orangé au tanin Jaune Janus, etc.	10
	La couleur n'est pas démontée ou bien l'extrait coloré ne précipite pas par le tanin. On réduit avec l'hydrosulfite X.	Il y a décoloration mais la couleur n'est pas régénérée par oxydation à l'air ou par le persulfate. *Colorants Azoïques* comprenant les *Dérivés du Stilbène*. On fait bouillir avec une solution de savon en présence de coton mercérisé.	Le coton blanc est teinté *Colorant Salin*. On cherche dans les cendres le chrome et le cuivre.	Ces métaux sont absents *Colorant Azoïque Salin*, n'ayant pas subi de traitement subséquent.		Chrysophénine, Chrysamine Jaunes et Orangés de toluylène, jaunes et orangés de stilbène, jaunes benzo, congo, diamines, dianiles, orangé de pyramine	11
				Ces métaux sont présents. *Colorant Azoïque Salin*, ayant subi un traitement subséquent		Les colorants précédents chromés ou cuivrés	12
			Le coton blanc n'est pas teinté. On fait bouillir avec la pyridine.	La couleur est démontée. *Azoïque Insoluble*.		Orangés de métanitraniline ou de nitrotoluidine (faits sur fibre)	13
				La couleur n'est pas démontée. Il y a du Cr dans les cendres. *Azoïque pour mordant*.		Orangé au chrome Jaune d'Alizarine R et G G Flavine diamant, Flavazol	14
		La couleur n'est pas altérée, ou a changé de nuance. On applique l'essai des colorants sulfurés.	Il se dégage H^2S. Après réduction avec l'hydrosulfite la coloration primitive revient après exposition à l'air. *Colorants au soufre*.			Jaunes et orangés immédiats Pyrogènes, Katigènes, Thiogènes	15
			Il ne se dégage pas d'H^2S. On fait bouillir avec une solution de savon et un peu de coton mercérisé.	Le coton blanc est teinté Thiazol.	La couleur après réduction par l'hydrosulfite peut être diazotée et développée en rouge par le dinaphtol.	Primuline développée avec le phenol ou la résorcine, Jaunes coton A et R, Jaunes Oriol et Dianile	16
					La couleur après réduction ne peut pas être diazotée et développée.	Chlorophénine Chloramine, jaunes diamine Jaunes solide B, F, F, jaune Clayton, jaune Thiazol. Thioflavines, Primuline et hypochlorite	17
				Le coton blanc n'est pas teinté. *Couleurs pour mordants* ou *pour cuves*.	La couleur réduite est jaune ou jaune brun. Les cendres renferment Al ou Cr.	Graines de Perse sur mordants d'Al ou Cr	18
					La couleur réduite est brune et devient orangé par le persulfate.	Orangé d'Alizarine sur Alumine	19
					La couleur réduite est bleue devenant jaune à l'air.	Flavanthrène	20

Notes. — 1° Le jaune brillant est fortement démonté par l'ammoniaque étendue mais le coton blanc mis en présence est teinté.
2° Les jaunes au soufre de la classe des thiazols, tels que le jaune katigène 2 G, jaune pyrogène etc., teintent légèrement le coton en bain de savon.

TABLEAU II. — Couleurs rouges

On fait bouillir avec l'ammoniaque diluée à $\frac{1}{100}$

La couleur est démontée *Colorant acide*. On transfère sur laine et fait bouillir avec l'hydrosulfite B.				Pas de décoloration Pyrones.	Eosines, Phloxines, Erythrosine, Rose Bengale	1
				Il y a décoloration. La couleur n'est pas régénérée par exposition à l'air ou par le persulfate Azoïque	Ecarlates de Crocéine, Crocènes brillantes, Rouges solides, etc.	2
La couleur n'est pas démontée. On fait bouillir pendant une demi-minute avec NaOH salée, on rince et fait bouillir à deux reprises avec l'acide formique à $\frac{1}{100}$.	La couleur est complètement ou passablement démontée en donnant un liquide coloré. Celui-ci précipite par le tanin. *Colorant Basique*. On le transfère sur laine et fait bouillir avec l'hydrosulfite A.			La laine n'est pas décolorée Pyrone.	Rhodamines, Rhodines, Irisamines, Rouges d'Acridine	3
				La laine est décolorée et la couleur réapparaît à l'air Azine.	Safranines, rouges de Rhoduline, Azines, Rouge neutre, Ecarlate d'Induline	4
				La laine est décolorée, la couleur ne réapparait pas à l'air mais par le persulfate Triphénylméthane.	Fuchsines, Isorubine, Cerise, Grenadine, etc.	5
				La laine est décolorée mais la couleur ne réapparait plus Azoïque.	Rouge Janus	6
	La couleur n'est pas démontée, l'extrait acide ne précipite pas par le tanin. On réduit par l'hydrosulfite X.	Il y a décoloration et la couleur ne réapparait plus ni à l'air ni par le persulfate : Azoïque On fait bouillir avec une solution de savon en présence d'un morceau de coton mercérisé.	Le coton blanc est teinté *Colorant Salin*. On recherche dans les cendres le chrome ou le cuivre.	Il n'y a ni Cu ni Cr *Colorant Azoïque Salin*	Benzo purpurine, Ecarlates diamine, Rouges diamine, Ecarlates benzo, Ecarlate brillant diazo, Rosanthrène, rouge Zambèze, Erica, Géranine	7
				Il y a Cr ou Cu *Azoïque Salin*, ayant été cuivré ou chromé.	Rouge solide diamine F	8
			Le coton blanc n'est pas teinté. On fait bouillir avec la Pyridine.	La couleur est démontée *Azoïque Insoluble*.	Rouge de Paranitraniline, Bordeaux d'α-naphtylamine, Rose de chloranisidine, Rose de Nitroanisidine	9
				La couleur n'est pas démontée. Il y a du chrome dans les cendres Azoïque pour mordant.	Rouge au chrome, rouge brillant au chrome, Bordeaux au chrome	10
		Il y a eu décoloration. La couleur réapparait par exposition à l'air Azine ou groupe de l'Indigo.	On fait l'essai au chlorure d'étain.	Il se dégage $H^{2}S$. *Couleur au soufre.*	Thiogène Rubine	11
				Il ne se dégage pas $H^{2}S$. En chauffant la fibre dans un tube il se dégage des vapeurs rouges.	Rouge Thioindigo, Ecarlate Thioindigo	12
		La couleur devient jaune verdâtre et peut être diazotée et développée en rouge avec le β-naphtol Azoïque de la Primuline.			Primuline développée avec le β-naphtol ou le sel R	13
		La couleur n'est pas altérée ou devient plus brune Anthracène On fait bouillir avec l'acide formique à 90 %.		La couleur est démontée. Il y a Al dans les cendres.	Rouge turc, rouge d'alizarine, marron et rose d'alizarine	14
				La couleur n'est guère altérée. Il y a Cr dans les cendres.	Alizarine purpurine, Marrons d'alizarine, sur mordant de Cr	15

Note. — Le rouge janus n'est pas transféré seulement sur laine.

TABLEAU III. — Couleurs pourpres et violettes

On fait bouillir avec l'ammoniaque diluée à $\frac{1}{100}$.

La couleur est démontée *Couleur acide*. La couleur transférée sur laine est réduite par l'hydrosulfite A et régénérée par le persulfate Triphénylméthane.	La solution ammoniacale est incolore et devient bleue par l'acidification.					Nuances rougeâtres des bleus solubles et des bleus alcalins	1
	La solution ammoniacale est violette.					Violets acides, violets formyles, etc.	2
La couleur n'est pas démontée. On fait bouillir avec NaOH salée, on rince et fait bouillir à deux reprises avec l'acide formique à $\frac{1}{100}$.	La couleur est complètement ou fortement démontée la solution acide obtenue précipite par le tanin. *Colorant basique ou colorant basique pour mordant*. On fait bouillir avec la soude caustique salée, on rince bien et fait bouillir avec un petit morceau de laine au sein d'eau ordinaire.	La laine se teint *Colorant basique*. On fait bouillir avec l'hydrosulfite A.	Pas de décoloration Pyrone.			Anisolines	3
			Décoloration la couleur réapparaît à l'air Azine, Oxazine, Thiazine.			Violet méthylène, violet de Rhoduline, Violet Iris, violet neutre, Héliotrope au tanin	4
			Décoloration La couleur ne réapparait pas à l'air mais par le persulfate Triphénylméthane.			Violet méthyle, violet Ethyle, violet de Benzyle Violet cristallisé, etc.	5
			Décoloration et la coloration ne réapparait plus Azoïque.			Pourpre Janus, rouge Janus, etc.	6
		La laine n'est pas teintée. Il y a du chrome dans les cendres *Colorant basique pour mordant*. On fait bouillir le coton avec l'hydrosulfite X.	Il y a décoloration et la couleur réapparait à l'air Oxazine.			Gallocyanine, bleu gallanine, Brune, etc.	7
			La décoloration ne se fait que lentement et la couleur ne réapparait que par le persulfate Triphényl-méthane.			Violet au chrome	8
	La couleur n'est pas démontée ou la solution acide ne précipite pas par le tanin. On réduit au moyen de l'hydrosulfite X	Il y a décoloration et la couleur ne réapparait ni à l'air ni par le persulfate Azoïque ou Alizarine sur fer. On fait bouillir dans la solution de savon avec morceau de coton mercérisé.	Le coton blanc est teinté *Colorant Salin*. On recherche Cr ou Cu dans les cendres.	On a trouvé Cr ou Cu Azoïque.		Violets Benzo, Congo, de Hesse, Colombia, chlorantine, Dianile, Oxamine et Rosanthène	9
				On a trouvé Cr ou Cu Azoïque ayant subi un chromage ou un cuivrage.		Les mêmes cuivrés ou chromés	10
			Le coton blanc n'est pas teinté. On fait bouillir avec HCl à $\frac{1}{20}$.	La couleur est détruite en donnant une solution jaune. Les cendres contiennent Fe Alizarine, sur fer.		Pourpre d'Alizarine	11
				La couleur n'est pas démontée. On fait bouillir avec la pyridine.	La couleur est démontée. *Azoïque insoluble*.	Race de Benzidine	12
					La couleur n'est pas démontée. Il y a Cr dans les cendres. *Azoïque pour mordant*.	Bordeaux au chrome, Brune au chrome	13
		Il y a décoloration et la couleur réapparait à l'air Azine, Oxazine, Thiazine. On applique l'essai au protochlorure d'étain.	Il se dégage H^2S. *Couleur au soufre*.			Violets Thiogènes et Katigènes	14
			Il ne se dégage pas H^2S. On trouve Cr dans les cendres *Ozazine pour mordant*.			Bleu gallamine, gallocyanine	15
		La couleur n'est pas altérée ou change de nuance *Pyrone, Anthracène, couleur au soufre*.	La couleur n'est pas altérée. Les cendres renferment Al ou Cr Pyrone ou couleur d'Anthracène pour mordant.			Galléine, Alizarine, Cyclamine, Violet d'Alizarine	16
			La nuance passe au brun. On fait l'essai au protochlorure d'étain.	Il se dégage H^2S. *Couleur au soufre*.		Rouge foncé thiogène	17
				Il ne se dégage pas de H^2S. On recherche Al ou Cr dans les cendres.	Il y a Al au Cr *Couleur d'Anthracène pour mordant*	Alizarine cyanine, 3 R, Bordeaux d'Alizarine	18
					Il n'y a pas d'Al ni Cr *Couleur d'Anthracène pour cuve*.	Violanthrène	19

Note. — L'alizarine sur mordant de chrome devient brune avec l'hydrosulfite X.

TABLEAU IV. — Couleurs bleues

On fait bouillir avec l'ammoniaque étendue à $\frac{1}{100}$.

La couleur est démontée. Couleur acide ou bleu de Prusse.	L'extrait est incolore, mais devient bleu par acidification. La couleur transférée sur laine est décolorée sur l'hydrosulfite A. Ni l'air ni le persulfate ne régènent la couleur : Triphénylméthane.				Bleu alcalin ou bleus solubles	1
	L'extrait est incolore et ne se colore pas après acidification. $FeCl^3$ donne un précipité bleu.				Bleu de Prusse	2
La couleur n'est pas démontée. On fait bouillir pendant une demi-minute avec NaOH salée, puis à deux reprises avec l'acide formique à $\frac{1}{100}$.	La couleur est complètement ou fortement démontée et la solution acide est précipitée par le tanin : *Colorant basique* avec ou sans mordant. On fait bouillir avec la soude caustique salée, on rince et on fait bouillir avec un morceau de laine au sein de l'eau ordinaire.	La laine est teinte : *Couleur basique* On la fait bouillir avec l'hydrosulfite A.		Il y a décoloration. La couleur réapparaît à l'air : Azine, Oxazine, Thiazine.	Bleu méthylène, bleu méthylène nouveau, Bleu de Nil, Bleu capri-indazine, Bleu de Bâle, Bleu métaphénylène, Bleu de Meldola, Bleu crésyle, Bleu de rhoduline, Bleu nitrose, etc.	3
				La nuance devient rouge avant d'être décolorée : Azoïque de la safranine.	Bleu indoïne, Bleu Janus, Naphtindone	4
				Il y a décoloration. La couleur ne réapparaît pas à l'air mais par le persulfate Triphénylméthane.	Bleu Victoria, Bleu de Nuit, Bleu turquoise, Sétocyanine	5
		La laine n'est pas teinte : *Colorant basique pour mordant*. On fait bouillir le coton avec l'hydrosulfite X.		Il y a décoloration et la couleur réapparaît à l'air : Oxazine.	Gallocyanine, Bleu céleste, Prunes, etc.	6
				Il y a décoloration lente et la couleur est régénérée par le persulfate : Triphénylméthane.	Bleus au chrome	7
	La couleur n'est pas démontée ou bien la solution acide ne précipite pas par le tanin. On réduit avec l'hydrosulfite X.	Il y a décoloration et la couleur n'est pas régénérée par l'air ni par le persulfate. On fait bouillir avec une solution de savon et un morceau de coton mercerisé.	Le coton blanc est teinté : *Colorant salin*. On recherche dans les cendres Cr ou Cu.	On ne trouve ni Cr ni Cu : Azoïque.	Bleus des séries, Benzo, Congo, Diamine, Colombie, Chlorazol, Dianile, Oxamine, Chicago	8
				On trouve Cr ou Cu : Azoïque ayant été cuivré ou chromé.	Les précédents cuivrés ou chromés	9
			Le coton blanc n'est pas teinté. La couleur est démontée par ébullition avec la pyridine : Azoïque insoluble.		Bleu de dianisidine	10
		La couleur décolorée réapparaît à l'air : Azine, Oxazine, Thiazine ou Indigo. On fait bouillir avec le chlorure d'étain.	Il se dégage H^2S. *Couleur au soufre.*		Bleus immédiats, Katigènes, Thiogènes, Pyrogènes, etc.	11
			Il ne se dégage pas H^2S On chauffe la fibre sèche dans un tube à essais.	Il se dégage des vapeurs violettes.	Indigo	12
				Il ne se dégage pas de vapeurs violettes. Les cendres contiennent Cr Oxazine ou Thiazine pour mordants.	Bleu d'alizarine brillant, Bleu Delphine, gallophénine	13
		La couleur devient jaune verdâtre qui peut être diazotée et développée en rouge avec le β-naphtol. Azoïque de la primuline.			Primuline développée avec les éthers de la naphtylamine	14
		La couleur n'est pas affectée ou sa nuance est changée. Colorants pour mordants ou pour cuves de l'anthracène. On fait bouillir avec l'acide formique à 90 %.	La couleur est démontée. Les cendres renferment Al. On applique l'essai au chlorure d'étain.	Il se dégage HS.	Outremer	15
				Il ne se dégage pas d'H^2S. *Couleurs d'alizarine* sur Al.	Alizarines cyanines, Bleus d'anthracène	16
			La couleur n'est pas sensiblement altérée On recherche Cr.	Il y a du Cr. *Couleur d'alizarine* sur chrome.	Bleu d'alizarine, Bleus d'anthracène	17
				Il n'y a pas la couleur d'anthracène pour cuve.	Indanthrène, Cyananthrène	18

Note. — Le Bleu alcalin teint sur mordant de tannins et d'étain est seulement partiellement démonté par l'ammoniaque.

TABLEAU V. — Colorants verts

On fait bouillir avec l'ammoniaque étendue à $\frac{1}{100}$.

La couleur est démontée : *Couleur acide*. La couleur est transférée sur la laine, est décolorée par l'hydrosulfite A et réapparaît à l'air : Triphénylméthane.					Verts acides	1
La couleur n'est pas démontée. On fait bouillir une demi-minute avec la soude salée puis avec l'acide formique étendu	La couleur est complètement ou fortement démontée et la solution acide précipitée par le tanin : *Colorant basique* avec ou sans mordant. On fait bouillir avec la soude caustique salée, rince et fait bouillir dans l'eau ordinaire avec un petit morceau de laine.	La laine est teinte : *Colorant basique*. On la fait bouillir avec l'hydrosulfite A.		Il y a décoloration et la couleur réapparaît à l'air : Azine, Oxazine, Thiazine.	Vert solide M, Vert méthylène, Vert azine, Vert capri, etc.	2
				La couleur passe au rouge avant la décoloration à l'air. Elle devient violette ou verte : Azoïque de la safranine	Vert janus, Vert diazine, etc.	3
				Il y a décoloration. La couleur ne réapparaît pas à l'air mais par le persulfate : Triphénylméthane	Vert brillant, Vert malachite, Vert méthyle, Vert Victoria, Seto-glaucine, etc.	4
		La laine n'est pas teinte. Il y a Cr dans les cendres. Le coton décoloré par l'hydrosulfite X ne se colore pas à l'air mais par le persulfate : Triphénylméthane.			Verts au chrome	5
	La couleur n'est pas démontée ou l'extrait acide ne précipite pas avec le tanin. On réduit avec l'hydrosulfite X.	Il y a décoloration et la couleur ne réapparaît pas à l'air ni par le persulfate : Azoïque ou nitrosé. On fait bouillir avec la solution de savon et un morceau de coton mercerisé.	Le coton blanc est teinté : *Colorant salin*. On recherche Cr ou Cu	Ces métaux sont absents : Azoïque salin.	Verts diamine, Verts benzo, Verts colombia, Verts chloramine, etc.	6
				Ces métaux sont présents : Azoïque salin ayant subi un chromage en cuivre.	Les mêmes cuivrés ou chromés	7
			Le coton blanc n'est pas teinté. On fait bouillir avec HCl étendu $\frac{1}{20}$.	La couleur est détruite. Il y a du Fe dans les cendres : Nitrosé.	Vert de Prusse, Vert solide O, Vert vapeur, Verts d'Alsace, Galéines, dioxine, etc.	8
				Il n'y a pas décoloration. Il y a du Cr dans les cendres : Azoïque pour mordants.	Verts diamant, etc.	9
		Il y a décoloration. La couleur réapparaît à l'air : Azine, Oxazine, Thiazine. On fait l'essai au protochlorure d'étain.		Il se dégage H^2S : *Couleur au soufre*.	Verts immédiats, Katigènes, Thiogènes, Pyrogènes, Verts au soufre et Thionols	10
				Il ne se dégage pas H^2S : Oxazine ou Thiazine pour mordants.	Vert gallanilique, Indalizarine, etc.	11
		La couleur est changée en un jaune-vert qui peut être diazoté et combiné au β naphtol pour donner un rouge Azoïque de la primuline.			Primuline développée avec l'amidodiphénylamine	12
		La couleur n'est pas altérée ou bien est changée en rouge, brun ou bleu. On recherche le chrome et le nickel dans les cendres.	Les cendres contiennent Cr ou Ni : *Couleur d'anthracène pour mordant*.	La couleur réduite est brun-rouge. Le persulfate fait réapparaître le vert mais pas l'air. L'ébullition avec HCl à $^1/_{20}$ donne une solution verte.	Alizarine viridine, Alizarine viridine brillante	13
				La couleur réduite est brune. La couleur verte réapparaît à l'air. On fait bouillir avec HCl $\frac{1}{20}$. — La couleur est malaxée. La solution est incolore. Il y a Cr dans les cendres.	Vert d'alizarine S sur chrome	14
				La couleur des fibres devient grise. La solution est rouge. Il y a Ni dans les cendres.	Vert d'alizarine S sur mordant de Ni	15
				Les fibres sont plus pâles. La solution est jaune brun.	Céruléine. Vert d'anthracène	16
			Il n'y a pas de Cr ni de Ni dans les cendres : *Couleur d'anthracène* pour cuve.	La couleur réduite est brun olive. Il se dégage H^2S avec le chlorure d'étain.	Olivanthrène	17
				La couleur réduite est marron. Le vert réapparaît à l'air.	Viridanthrène	18
				La couleur réduite est bleue et le vert est régénéré à l'air.	Vert Algole. Indanthrène mélangé au flavanthrène	19

Note. — Les Verts nitrosés (gambines, etc.) peuvent devenir noirs si l'hydrosulfite X n'est pas suffisamment acide par suite de formation de sulfure de fer.

TABLEAU VI. — COULEURS BRUNES

On fait bouillir avec l'ammoniaque étendue à $\frac{1}{100}$.

La couleur est démontée *Couleur Acide*. Transférée sur laine elle est détruite d'une manière permanente par l'hydrosulfite A AZOÏQUE.							Brun solide, Brun de Naphtylamine, Brun acide, etc.	1
La couleur n'est pas démontée. On fait bouillir pendant une demi-minute avec NaOH salée puis deux fois avec l'acide formique à $\frac{1}{100}$.	La couleur est démontée et la solution acide précipite avec le tanin *Couleur Basique*. La couleur transférée sur laine et décolorée d'une manière permanente par l'hydrosulfite A AZOÏQUE.						Brun Bismarck, Brun Janus, etc.	2
	La couleur n'est pas démontée ou l'extrait acide ne précipite pas par le tanin. On réduit par l'hydrosulfite X.	Il y a décoloration et la couleur n'est pas régénérée par l'exposition à l'air ou par le persulfate : *Azoïque* ou *couleur minérale*. On fait bouillir avec la solution de savon et du coton mercérisé.	Le coton blanc est teinté *Colorant Salin*. On cherche dans les cendres Cr ou Cu.	Ces métaux sont absents AZOÏQUE SALIN.			Brun de benzo, Congo, Dianile, colombia de Hesse, Oxamine et Toluylène	3
				Ces métaux sont présents AZOÏQUE SALIN, ayant subi un chromage ou un cuivrage.			Les mêmes cuivrés ou chromés	4
			Le coton blanc n'est pas teinté. On fait bouillir avec la pyridine.	La couleur est démontée *Couleur Azoïque insoluble*. On recherche Cu dans les cendres.	Le cuivre est absent		Brun de Paranitraniline, (chrysoïdine et paranitraniline), brun de Benzidine ou de Tolidine	5
					Le cuivre est présent		Cachou de Paranitraniline, (Rouge de para-cuivré)	6
				La couleur n'est pas démontée *Couleur minérale*. On traite à froid par le bisulfite de soude.	Décoloration		Bronze de manganèse	7
					Pas de décoration		Khaki (Oxydes de Fe et Cr)	8
		La nuance devient jaune verdâtre, peut être diazotée et développée en rouge avec le β-naphtol *Azoïque de la primuline*.					Primuline développée avec la métaphénylène, Diamine, Terra-cotta, etc.	9
		La couleur est inaltérée, mais sa nuance devient plus pâle ou plus foncée ou plus brune. On applique l'essai au protochlorure d'étain.	Il y a dégagement de H^2S. *Couleur au soufre.*				Cachou immédiat, brun pour tissus mixtes, Bruns katigènes, pyrogènes, Thiogènes, etc.	10
			Il ne se dégage pas H^2S. On recherche dans les cendres Cr ou Cu.	Ces métaux s'y trouvent : *Couleur pour mordant*. On fait bouillir avec HCl à $\frac{1}{100}$.	La couleur est entièrement démontée.		Anthragallol, Brun d'anthracène, Brun d'alizarine	11
					La couleur n'est pas démontée où l'est peu. On fait bouillir avec la soude caustique à 10 %.	La fibre et la solution sont violet terne.	Alizarine orangé sur Cr, Alizarine ou purpurine sur chrome	12
						La solution est brune, la fibre inaltérée.	Cachou	13
				Le Cr et le Cu sont absents. Couleurs d'*Anthracène* pour cuves.			Fuscanthrène, brun paramine, (oxydation de la paraphénylène diamine sur fibre	14

Note. — Le kaki peut devenir noir par réduction à l'hydrosulfite X n'est pas suffisamment acide.

TABLEAU VII. — Couleurs noires et grises

On fait bouillir avec l'ammoniaque dilué à $\frac{1}{100}$ de l'acide chlorhydrique.

La couleur est démontée : *Couleur acide*. La couleur transférée sur laine est bouillie avec l'hydrosulfite A et est décolorée d'une manière permanente : Azoïque.					Noirs naphtol, Noirs naphtylamine, Noirs palatin, etc.	1
La couleur n'est pas démontée. On fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique dilué à $\frac{1}{5}$.	La couleur est démontée.	La fibre et la solution sont incolores			Tannate de fer	2
		La solution est orangé. Il y a du fer dans les cendres			Campêche sur mordant de fer	3
		La solution est rouge. Il y a du Cr dans les cendres			Campêche sur mordant de chrome, Noir réduit	4
	La couleur n'est pas démontée ou l'est faiblement. On fait bouillir pendant une minute avec la soude caustique salée, rince et fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique dilué à $\frac{1}{20}$.	La couleur est fortement démontée et l'extrait acide précipité par le tannin : *Colorant basique*. On transfert sur laine et fait bouillir avec l'hydrosulfite A.	Il y a décoloration. La couleur revient par exposition à l'air : Azine, Oxazine, Thiazine.		Gris de méthylène, Gris de méthylène nouveau, Nigritine	5
			La couleur passe au rouge avant d'être décolorée. A l'air la teinte rouge ou violette réapparaît : Azoïque de la safranine.		Noir janus, Gris janus, Gris diazine	6
		La couleur n'est pas démontée ou l'extrait acide n'est pas précipité par le tannin. On réduit par l'hydrosulfite X. — Il y a décoloration et la couleur ne réapparaît ni par l'air ni par le persulfate : Azoïque. On fait bouillir avec 1 solution de soude et du coton mercerisé blanc.	Le coton blanc est teinté. On recherche dans les cendres le chrome et le cuivre.	Le chrome et le cuivre y sont absents : Azoïque salin.	Noirs Diamine, Oxydiamine, Benzo, Colombia, Dianile, Pluto, Diaminogènes, etc.	7
				Le chrôme ou le cuivre sont présents : Azoïque salin *ayant subi un traitement subséquent*.	Les mêmes, chrômés ou cuivrés	8
			Le coton blanc n'est pas teinté. La couleur est démontée par ébullition avec la pyridine : Azoïque insoluble.		Noir azophore	9
		La couleur n'est pas démontée ou l'extrait acide n'est pas précipité par le tannin. On réduit par l'hydrosulfite X. — La couleur est inaltérée ou change de nuance, devenant brune ou marron.	La couleur réduite est brune mais est rapidement rétablie par exposition à l'air : Azine, Oxazine, Thiazine. On applique l'essai au chlorure d'étain.	Il se dégage H^2S. La fibre devient incolore ou brun pâle lorsqu'on la fait bouillir avec l'hypochlosèle étendu : *Colorant au soufre*.	Noirs immédiat, Katigène, Pyrogène, Thiogène, Thionol, Pyrol	10
				Il ne se dégage pas H^2S. La fibre devient brun rouge par ébullition avec l'hypochlorite : Noir d'oxydation.	Noirs d'aniline, au ferrocyanure, Noir vapeur, Noir diphényle	11
			La couleur réduite est brune et ne devient pas parfaitement noire à l'air ou au persulfate. Il y a du Cr présent dans les cendres : *Colorant pour mordant de la naphtaline*.		Naphtazarine S, Noir d'alizarine S, Noir bleu d'alizarine S W, Naphtomélane	12
			La couleur n'est pas changée par réduction : Groupe de l'Anthracène. On recherche le chrôme.	Il y a du Cr : *Colorant d'anthracène pour mordant*	Noir d'alizarine, Cyanine, Noir bleu d'alizarine	13
				Il n'y a pas de Cr : *Colorant d'anthracène pour cuve*.	Melanthrène	14

Note. — Le Noir au chrome devient brun clair par réduction à l'hydrosulfite X, le persulfate change la nuance en brun foncé mais pas noir.

DOSAGE DE LA MAGNÉSIE

MÉTHODE GÉNÉRALE TITRIMÉTRIQUE

Par **M. Fernand Repiton.**

De nombreux auteurs ont recommandé de ramener le dosage de la magnésie à un dosage d'acide phosphorique, en précipitant la magnésie par un excès de phosphate alcalin et une solution chlorurée ammoniacale.

Le dosage se ramenait à deux types :

(A) *Gravimétrique.* — Pesée du pyrophosphate de magnésie, recueilli sur un filtre, après dessiccation et calcination, et obtention de la magnésie par le coefficient habituel.

(B) *Titrimétrique.* — Dissolution du phosphate ammoniaco-magnésien, après lavage à l'eau ammoniacale, à plusieurs reprises sur le filtre, dissolution par l'acide chlorhydrique (avec introduction du filtre) (1), saturation par ammoniaque, ajoutant solution acétique d'acétate d'ammonium ou de sodium, et dosage titrimétrique de l'acide phosphorique par l'urane avec le calcul de la magnésie par le coefficient habituel.

De très nombreux dosages nous montrèrent que, au lieu du type nettement défini,

$$\left.\begin{array}{l} PO\begin{cases} O \\ -O \\ O\,AzH^4 \end{cases}\!\!\!\!\!\!\!\!\; \begin{array}{l} >Mg \\ \\ \end{array} \\ PO\begin{cases} O \\ -O \\ O\,AzH^4 \end{cases}\!\!\!\!\!\!\!\!\; \begin{array}{l} >Mg \\ \\ \end{array} \end{array}\right\} + 12\,H^2O$$

qui, par calcination, donnerait $P^2O^7Mg^2$, il pouvait se former :

$$\text{le type : } (a) \left\{\begin{array}{l} PO\begin{cases} O \\ -O \\ O\,AzH^4 \end{cases}\!\!\!\!\!\!\!\!\; \begin{array}{l} >Mg \\ \\ \end{array} \\ PO\begin{cases} O\,AzH^4 \\ -O\,AzH^4 \\ O\,AzH^4 \end{cases} \end{array}\right.$$

s'il y a excès de sels ammoniacaux (la magnésie n'étant pas en excès sur eux),

$$\text{ou le type : } (b) \left\{\begin{array}{l} PO\begin{cases} O \\ -O \\ O \end{cases} \begin{array}{l} >Mg \\ >Mg \end{array} \\ PO\begin{cases} O \\ -O \\ O \end{cases} \begin{array}{l} \\ >Mg \end{array} \end{array}\right.$$

si, en solution concentrée, il y a excès de magnésie et un excès d'ammoniaque.

Examinons, séparément, ces deux types (*a*) et (*b*).

a) Dans la calcination de ce type, il ne se formera évidemment pas du pyrophosphate magnésique $P^2O^7Mg^2$, puisqu'il n'y a qu'une seule molécule de magnésium ; les molécules de phosphate ammonique se conduiront comme si AzH^4 était H (sous l'influence de la chaleur, en effet, les orthophosphates ammoniacaux se comportent comme s'ils contenaient des H au lieu d'(AzH^4)).

La pesée d'un sel pareil, après calcination, ne donnerait pas, par le calcul, la magnésie vraie de la prise d'essai.

Le calcul serait donc faux ; on aurait la magnésie vraie de la prise d'essai, comme $1 : 2 :: 1 : x$, soit un *excès de magnésie*.

(1) Il faut, en effet, introduire le filtre, car il y a rétention de quantités appréciables de phosphate par les pores du papier.

Le dosage titrimétrique ne serait pas plus heureux, car, en dissolvant et en dosant l'acide phosphorique, par l'urane, on doserait le double de magnésie réelle, ainsi qu'on peut le voir facilement.

En effet, il y aurait de l'acide $P^2O^8H^6$ qu'on doserait, et l'erreur serait la même, comme 1 : 2 :: 1 : x, soit, encore, un *excès de magnésie.*

b) Dans la calcination de ce type, il ne se formerait pas du pyrophosphate de magnésie, qui ne peut se former qu'avec des sels bimétalliques, mais bien le sel $P^2O^8Mg^3$. On n'obtiendrait, là encore, qu'un résultat faux; on aurait la magnésie vraie, de la prise d'essai, comme 3 : 2 :: 1 : x = 0,666 pour 1 ; on perdrait donc de la magnésie, dans ces proportions.

Le dosage titrimétrique ne serait pas plus heureux; car, en dissolvant et dosant l'acide phosphorique, par l'urane, on aurait deux molécules d'acide PO^4H^3, donnant $P^2O^8H^6$ qui donneraient seulement 2 molécules de magnésie ; alors que, en réalité, il y en aurait trois, donc une de perdue ; on aurait encore la magnésie vraie, comme :

$$3 : 2 :: 1 : x = 0{,}666 \text{ de magnésie.}$$

L'erreur serait au moins égale, en moins, aux $\frac{2}{3}$ de magnésie contenue dans la prise d'essai.

On a conseillé, afin d'éviter la précipitation d'un excès de magnésie, d'ajouter 2 % d'acide citrique (ou une quantité équivalente de citrate ammonique) ; mais on n'a rien indiqué pour éviter le type (*a*) d'erreurs, plus fréquent qu'on ne le croit, *a priori.*

Or, n'oublions point qu'il s'agit d'un dosage de magnésie ; donc x, c'est-à-dire une inconnue.

L'erreur du type (*a*) est beaucoup plus fréquente qu'on ne le peut supposer.

Frappé par ces faits, nous avons pensé qu'il y aurait multiples avantages de procéder ainsi :

1° *La magnésie se trouve en combinaison avec des éléments phosphatés.*

Il faut éliminer l'anhydride P^2O^5, par le molybdate ammonique, et, dans le filtratum, doser la magnésie, par le procédé suivant.

On amène, par évaporation, au bain de sable, la solution à renfermer des nitrates, en traitant par un excès d'acide azotique et évaporant.

On reprend, par un excès d'acide azotique, on met un grand excès de molybdate ammonique ; après la précipitation, lavage sur le filtre, avec du nitrate ammonique, on recueille le filtratum ; on le traite par l'acide azotique, neutralise par ammoniaque et évapore, à sec, à plusieurs reprises [1].

On voit déjà la quantité approximative de magnésie de la prise d'essai. On *solubilise* par l'acide azotique dilué, lave la capsule et fait passer la dissolution et les eaux de lavage, dans un matras jaugé ; on ajoute, ensuite, une quantité connue de phosphate triammonique, soit (A) P^2O^5, on ajoute solution citroammonique et le 1/3 du volume d'ammoniaque diluée à $\frac{10}{100}$, de façon à obtenir la précipitation du sel de la forme :

$$\left.\begin{array}{l} PO\begin{cases} O \\ O \end{cases}\!\!>Mg \\ \quad\ \, O\,AzH^4 \\ PO\begin{cases} O \\ O \end{cases}\!\!>Mg \\ \quad\ \, O\,AzH^4 \end{array}\right\} + 12\,H^2O$$

On bouche le matras, on agite quelques instants et on laisse reposer 24 heures (Nous avons remarqué qu'il valait beaucoup mieux laisser se former le précipité lentement, car, dans ces conditions, plus rigoureuse était la précipitation).

Le lendemain, dans les mêmes conditions de température, on fait le volume, au trait de jauge, avec de l'ammoniaque diluée N/10 ; on filtre, et on prend une partie aliquote du filtratum [2].

On calcule approximativement la quantité de phosphate triammonique en excès, qui se trouve dans le volume du filtratum, et on verse, dans un autre becherglass, une quantité, qui lui est

Soit $\frac{A}{N}$ de P^2O^5

---

(1) Il est bien facile d'enlever l'excès de molybdate, par le traitement au sulfure ammonique, mais cela ne gêne, en aucune façon, la précipitation ultérieure, qui se fait en milieu alcalin.

(2) Le précipité n'influencerait pas sur le volume, si l'on a soin, suivant la quantité approximative de MgO, de prendre des volumes plus étendus, c'est-à-dire de se servir d'un matras jaugé de plus grande contenance.

approximativement égale, d'une solution titrée (par le nitrate ferrique) de phosphate triammonique (*la même dont on aurait mis une quantité connue, et en excès, pour la précipitation*).

On titre à l'urane :

1° La solution triammonique soit $\frac{A}{N}$ de P^2O^5 ;

2° La solution provenant du filtratum.

Ces titrations se font, dans les mêmes conditions, l'indice final est le même, absolument.

Le titre de la solution d'urane, pour 1 cent. cube, sera de

$$\frac{\frac{A}{N}}{n \text{ c. cubes d'urane employés.}}$$

La solution analysée ayant demandé, par exemple, *n' centimètres cubes d'urane*, on a sa valeur en anhydride P^2O^5 par la formule :

$$\frac{\frac{A}{N} \times n' \text{ cent. cubes}}{n \text{ c. cubes}}$$

soit, par exemple, (π) d'anhydre P^2O^5 ; on ramène, par le calcul, cette valeur au volume initial otal et on a :

$A - \pi$, lequel multiplié par le coefficient (du rapport de la magnésie au phosphate ammoniaco-magnésien) donnera la magnésie de la prise d'essai.

2° *La magnésie se trouve dans une combinaison non phosphatée.*

Dans ce cas, on traite, par l'acide azotique, évapore et ramène au cas ci-dessus.

On voit, par le résidu de nitrate magnésique, et approximativement, s'il faut un grand excès de solution de phosphate triammonique.

Conclusions. — Nous pensons que notre procédé de dosage de la magnésie peut s'appliquer aux analyses biologiques : sang, urine, lait, ainsi qu'aux analyses industrielles ou agricoles.

Il est excessivement précis

Il peut paraître un peu plus long que *les autres* ; mais il nous a toujours donné des résultats identiques, concordants, proportionnels, dans l'analyse de solutions titrées renfermant des quantités rigoureusement connues de magnésie.

1° L'addition de 2 °/₀ d'acide citrique ou de citrate ammonique équivalent a pour but d'éviter la formation du composé trimagnésique.

2° La connaissance approximative de la quantité présumée de magnésie, par l'examen du résidu de la calcination préalable, permet d'éviter un excès de sels ammoniques et empêche la formation de

```
       O\
PO<—O/ >Mg
   \
|   O AzH⁴
|
    O AzH⁴
PO<—O AzH⁴
   \O AzH⁴
```

puisque la solution chlorurée ammoniacale est mise, en plus ou moins grande quantité, suivant le cas. En employant des solutions étendues et de l'ammoniaque à 10 °/₀, on n'a pas à redouter cet inconvénient.

Il est élémentaire d'isoler les éléments se combinant à l'anhydride P^2O^5 qu'une recherche qualitative préalable aurait décelés ; nous donnons une méthode titrimétrique générale de dosage de magnésie, à condition, bien évidente, d'isoler les éléments qui seraient une cause perturbante.

C'est infiniment simple ; la recherche qualitative de ces composés est, aussi, très simple.

EXPLOSIFS

Décomposition progressive du coton-poudre pendant sa conservation

Par MM. **O. Silberrad** et **R. C. Farmer**

(*Z. für Schiess. und Sprengstoffwesen*, **1907**, p. 61).

La décomposition spontanée des explosifs à base d'ester azotique commence déjà à la température ordinaire, contrairement à ce qui se passe pour les véritables dérivés nitrés, tels que l'acide picrique. La marche progressive de cette décomposition n'a pas encore été l'objet de recherches systématiques, aussi avons-nous entrepris des essais dans cette direction ; essais qui ont été faits en partie sur une grande échelle, en employant plusieurs centaines de kilogrammes d'explosifs. On a opéré à différentes températures dans de grands thermostats dont la température était maintenue constante. L'accès de l'humidité qui joue une très grande influence sur la décomposition, a été varié par plusieurs moyens.

Ces recherches ont donné les résultats suivants :

1. Modifications physiques se produisant pendant la conservation. Les indices extérieurs de la décomposition n'apparaissent en général que quand celle-ci a progressé à un point tel qu'on ne peut plus en tirer aucune indication sur le degré de décomposition. Les points les plus caractéristiques pour la décomposition du coton-poudre sont les suivants :

a) Apparition de l'odeur du bioxyde d'azote ; en présence de restes d'éther et d'alcool, on remarque aussi l'odeur du nitrite d'éthyle.

b) L'action des oxydes d'azote et des acides sur les matériaux d'emballage se manifeste en ce sens que l'enveloppe en papier de soie des cartouches est fortement attaquée. Le papier huilé se comporte de même. Le soufre renfermé dans les enveloppes en caoutchouc, est tranformé en acide sulfurique par les oxydes d'azote, ce qui accélère beaucoup la décomposition. C'est la raison pour laquelle on ne doit pas se servir d'enveloppes de ce genre.

c) L'aspect varie beaucoup avec les conditions de conservation. Les lamelles de nitrocellulose gélatinées conservées dans l'air sec se recroquevillent peu à peu, elles deviennent cassantes, poreuses à l'extérieur et il apparaît des raies à leur surface. A mesure que la décomposition progresse, la couleur fonce fortement et devient parfois presque noire. A l'air humide, il se forme, par suite de l'hydrolyse, des produits acides déliquescents qui rendent la surface poisseuse et attirent l'eau avidement. L'intérieur des fragments se remplit finalement d'un noyau demi-cristallin composé essentiellement d'acide oxalique. A la surface, le coton-poudre perd peu à peu ses propriétés explosives, il brûle très difficilement en laissant un anneau intérieur et un anneau extérieur de substance incombustible. Bien que ces phénomènes surviennent aussi jusqu'à un certain degré dans l'air sec, c'est surtout en présence d'humidité qu'on les observe.

2. L'influence de la conservation sur la composition chimique, se manifeste par les modifications suivantes :

a) La substance subit une diminution de poids progressive mais constante qui n'a pas pour cause la volatilisation des restes de dissolvants volatils, car sa valeur en centièmes ne se modifie pas. Cette perte est due plutôt à la décomposition des esters azotiques.

b) La proportion d'azote subit également une diminution en raison de la formation d'oxydes d'azote qui se dégagent.

c) La proportion de nitrocellulose soluble dans l'éther-alcool augmente tandis que la proportion de nitrocellulose insoluble diminue simultanément. La raison de ce fait est que la décomposition donne naissance à des composés solubles dans l'éther-alcool.

d) La faible augmentation du résidu insoluble dans l'acétone a également sa raison dans la formation de produits de décomposition insolubles dans l'acétone et non dans la retransformation de la nitrocellulose en cellulose.

e) L'extraction par l'eau fournit un moyen de mesurer le degré de décomposition du coton-poudre, car les produits de décomposition de ce dernier sont en majeure partie solubles dans l'eau, comme l'ont montré récemment Silberrad et Farmer [1].

f) L'épreuve de chaleur fournit des chiffres de plus en plus bas au fur et à mesure que la décomposition progresse, cependant la coloration du papier réactif peut avoir été produite par des corps acides qui s'étaient déjà formés avant l'épreuve de chaleur.

3. La vitesse de décomposition est accrue par les oxydes d'azote formés pendant la décomposition elle même, c'est à-dire qu'on se trouve en présence d'un cas d'autocatalyse. Ce fait ressort nettement des chiffres suivants qui indiquent la diminution d'azote °/₀, pour des intervalles de conservation de trois mois chacun :

4. Le degré d'humidité de l'atmosphère joue un grand rôle aussi bien en ce qui concerne la vitesse de la décomposition que sa nature. Toutes choses égales, la décomposition est beaucoup plus rapide dans une atmosphère humide. En ce qui concerne la nature de la décomposition, il se forme en présence de l'eau et en raison de l'hydrolyse des oxyacides hygroscopiques qui rendent l'inflammation de la poudre difficile à un tel point que dans ce cas c'est à peine s'il peut y avoir inflammation spontanée.

5. L'influence de l'humidité se fait encore sentir en ce qu'elle fausse les résultats de l'épreuve de chaleur. L'acide azoteux qui prend facilement naissance sous l'action de l'eau, peut agir sur le papier réactif, alors même que la poudre est complètement inaltérée, tout au moins en ce qui concerne ses produits balistiques. Ce fait a été vérifié par les essais (voir le tableau 26). Mais même quand les pro-

(1) *Journ. chem. soc.*, **1906**, p. 89 et 1182.

priétés balistiques sont altérées, la poudre ne montre aucune tendance à l'inflammation spontanée. Sous ce rapport, la décomposition s'effectuant en présence d'eau est peu dangereuse, mais on doit l'empêcher dans la mesure du possible, en raison de la grande vitesse avec laquelle elle s'effectue et qui réduit fortement le temps pendant lequel la poudre est utilisable.

DIMINUTION DE LA PROPORTION CENTESIMALE D'AZOTE DE LA NITROCELLULOSE

Poudre	Variation de la proportion centesimale d'azote			
	Essai à 60° C dans l'air sec		Essai à 49° C dans l'air humide	
	1re période de 3 mois	2e période de 3 mois	1re période de 3 mois	2e période de 3 mois
Poudre à la nitrocellulose N° 53	— 0,1	— 0,5	—	—
» » » N° 62	—	—	+ 0,2	— 3,9
» » » N° 63	0,0	— 0,5	0,0	— 0,1
Poudre sans flamme N° 72	— 0,1	— 2,0	— 0,4	— 4,7
» » » N° 73	— 0,3	— 3,0	— 1,9	—
Pyrocollodion	— 0,2	— 0,9	— 2,3	— 3,9
Pyrocollodion pour canons à tir rapide de 6 pouces	— 0,1	— 0,5	— 2,9	— 4,0
Pyrocollodion pour canons à tir rapide de 4 pouces	— 0,3	— 0,6	— 1,2	— 3,9
Pyrocollodion pour canons de 8 pouces	0,0	— 0,2	— 0,1	— 1,7

6. L'influence de la température est extrêmement grande. Les essais ont montré que la vitesse de décomposition devient double pour chaque élévation de température de 5°. C'est ainsi qu'une poudre conservée à 40° doit être contrôlée 16 fois plus souvent qu'une poudre conservée à 20°, si l'on veut posséder le même degré de sécurité. Les poudres dont la fabrication a été faite avec les règles des précautions modernes peuvent être pratiquement conservés pendant un temps indéfini aux températures inférieures à 15°.

Partie expérimentale

Méthode de conservation. — Pour se rapprocher autant que possible des conditions régnant dans les poudrières, les poudres ont été conservées dans des magasins dont la température était maintenue constante Pour se mettre à l'abri de l'influence de la station de chaudières et pour protéger les magasins d'une influence réciproque, les locaux étaient isolés les uns des autres et environnés de revêtements en terre. Chaque magasin se composait d'une chambre intérieurement revêtue de zinc et garnie extérieurement d'une masse isolante de la chaleur d'épaisseur convenable. Ces chambres se trouvaient dans une enveloppe en tôle de fer ondulée. Un passage était réservé entre les deux. Les dimensions des chambres étaient les suivantes :

Longueur	2,40 m.	
Largeur	1,40 »	(exceptionnellement 2,0 m.)
Hauteur	2,80 »	

Les chambres contenaient de petits hublots en verre doubles correspondant à des fenêtres de l'enveloppe extérieure et permettant de lire la température indiquée par des thermomètres placés à l'intérieur. Cette lecture se faisait de l'extérieur à l'aide d'une lunette. La chambre froide maintenue à — 18°C. avait les mêmes dimensions intérieures, mais elle était revêtue d'une couche isolante plus épaisse (30 centimètres de fragments de charbon de bois).

Le chauffage s'effectuait par des serpentins de vapeur, le plus souvent en atmosphère sèche. Dans quelques essais, l'air fut saturé de vapeur d'eau en plaçant les serpentins chauffeurs dans un récipient d'eau et en introduisant directement dans les chambres une partie de la vapeur.

Le réglage exact de la température d'aussi grands thermostats devait naturellement occasionner de notables difficultés Finalement, on l'effectua à l'aide d'une valve de vapeur et d'un électro-aimant. Le chauffage s'effectuait par un tube de vapeur principal et par un second tube plus petit dans lequel la vapeur circulait d'une façon indépendante du premier et sur lequel était disposée la valve. Le tube principal n'était pas tout à fait suffisant pour maintenir la température désirée et la valve du petit tube était, dans les conditions normales, un peu plus ouverte qu'il n'était nécessaire pour maintenir la température au degré voulu. Les choses étant ainsi disposées, on comprend qu'il suffit de réaliser un dispositif automatique, fermant la valve du petit tube quand la température s'élève trop et la rouvrant quand elle s'abaisse. Ce dispositif est constitué par un thermomètre à réservoir spiraliforme rempli de mercure et placé dans la chambre ; quand la température s'élève trop, le mercure vient fermer un circuit électrique à faible voltage qui actionne un petit relai. Ce relai ferme lui-même le courant principal dans lequel se trouve l'électro aimant. Le mouvement qui prend le noyau de fer de l'électro-aimant est amplifié par un levier et transmis à la valve de vapeur qui se ferme. La température tombe un peu, puis le même jeu recommence en sens inverse. On peut, par ce moyen, maintenir la température constante à ± 1° près. L'emploi d'un relai est nécessaire, car la mince colonne de mercure ne peut supporter qu'un très faible courant, tout à fait insuffisant pour actionner l'électro-aimant.

Etant donné que les poudres sans fumée sont constituées par un mélange colloïdal de divers éthers azotique de la cellulose, il est inévitable qu'elles présentent des différences de composition dans leur

masse, quels que soient les soins apportés à mélanger la masse gélatinée. Pour se faire une idée de l'incertitude relative à la composition qui résulte de cette circonstance qui peut exercer une grande influence sur les résultats des essais de conservation, on a analysé différents fragments d'une même poudre et même différentes parties d'un même fragment. On s'est servi d'une nitrocellulose moulée en tubes de 8,75 mil. de diamètre et de tubes ayant un aspect extérieur aussi différent que possibles. Des analyses de contrôle ont été faites avec des échantillons prélevés aux deux extrémités d'un même morceau.

Les résultats de ces essais sont consignés dans les tableaux 1 et 2.

On voit que les différentes extrémités d'un même tube sont le plus souvent identiques. Des tubes différents accusent parfois cependant de notables différences. Pour tirer, malgré cette circonstance, des conclusions exactes des essais de conservation, il est nécessaire de faire porter chaque analyse sur un échantillon moyen bien prélevé.

L'expérience a montré que la meilleure façon de prélever l'échantillon moyen était la suivante : On forme un faisceau de tubes suffisant pour toutes les analyses à faire au cours des essais en liant ensemble un certain nombre de baguettes de nitrocellulose. L'extrémité de ces tubes est sciée et l'on obtient ainsi l'échantillon nécessaire pour l'analyse de la substance non chauffée ; le reste est introduit dans le magasin avec la partie principale.

Quand l'essai est terminé, on scie une égale longueur que l'on emploie pour l'analyse. On obtient ainsi des résultats comparables.

Résultats analytiques

A. *Essais sur une grande échelle.* — Les chiffres reproduits dans les tableaux I à VII ont été fournis par des essais ayant porté sur de très grandes quantités de poudres gélatinées conservées dans les magasins décrits plus haut Les résultats sont rapportés à la matière exempte de cendres.

Pour le dosage des constituants volatils, on s'est servi de substances finement moulues, séchées à l'air. Les matières volatiles ont été déterminées, par pertes de poids, après 24 heures de dessiccation à 80°. L'azote a été dosé par la méthode de Lunge. L'extrait aqueux a été obtenu en extrayant la substance pulvérisée par l'eau bouillante au Soxhlet, pendant une heure La solution aqueuse a été évaporée et le résidu séché à 80° jusqu'à point constant. Tous les chiffres rapportés sont la moyenne des deux résultats concordants :

Variations de composition de la nitrocellulose gélatinée

	Pour cent de l'échantillon employé						Pour cent de l'échantillon employé					
	Tubes clairs		Tubes moyens		Tubes foncés		Tubes clairs		Tubes moyens		Tubes foncés	
Insoluble dans l'éther-alcool	7,82	7,72	6,84	6,20	12,80	13,10	8,05	7,93	6,91	6,44	13,80	13,61
Soluble » »	89,0	89 25	89,29	89,71	82,89	82,38	91,58	91,68	92,86	93,25	86,12	85,55
Insoluble dans l'acétone	0,36	0,38	0,22	0,29	0,56	0,82	0,37	0,39	0,23	0,31	0,58	0,84
Constituants volatils	2,32	2,65	3,35	3,80	3,75	3,70	—	—	—	—	—	—
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Azote	11,98	12,05	11,92	11,86	11,79	11,80	12,34	12,38	12,38	12,43	12,25	12,26
Cendres	1,02	1,87	0,60	0,72	0,73	0,78	1,05	0,89	0,89	0,75	0,76	0,81

TABLEAU I

Nitrocellulose gélatinée au moyen de l'éther-alcool

Baguettes tubulaires de 77 centimètres de longueur, 8,75 mm. de diamètre extérieur et 3,55 mm. de diamètre intérieur

Temps de conservation ou de chauffage	Perte de poids pendant la conservation en %		Résultats de l'analyse: Soluble dans l'éther-alcool	Insoluble dans l'éther-alcool	Insoluble dans l'acétone	Constituants volatils	Teneur en azote	Extrait aqueux	Epreuve de chaleur (min.) à 82°8 C	Propriétés physiques
1) Conservation à — 18°C. Quantité conservée : 313 kilogrammes. Cartouches de 15,2 cm. de longueur entourées d'un tissu de soie, placées dans des caisses en bois										
Non chauffé	—	% rapportés à la substance primitive	—	—	0,42	3,82	11,85	0,20	26	Pas de modification visible des propriétés physiques.
		% rapportés à la substance sèche	—	—	0,44	—	12,32	0,21	—	
6 mois	—	% rapportés à la substance primitive	—	—	—	3,55	11,80	—	21	
		% rapportés à la substance primitive	—	—	—	—	12,23	—	—	

2) Conservation dans l'air sec à 38°. Poids 720 kilogrammes. Cartouches de 15,2 cm. entourées d'un tissu de soie, placées dans des caisses en bois

Temps de conservation ou de chauffage	Perte de poids pendant la conservation en %		Résultats de l'analyse: Soluble dans l'éther-alcool	Insoluble dans l'éther alcool	Insoluble dans l'acétone	Constituants volatils	Teneur en azote	Extrait aqueux	Epreuve de chaleur (min.) à 82°C	Propriétés physiques
Non chauffé	—	% rapportés à la substance primitive . . .	85,58	10,18	0,42	3,82	11,85	0,20	26	Très faible modification de propriétés physiques Tissu de soie noire non attaqué. Faible odeur de nitrite d'éthyle.
		% rapportés à la substance sèche	88,97	88,97	0,44	—	12,32	0,21	—	
4 mois 1/2	—	% rapportés à la substance primitive . . .	—	—	—	2,99	11,91	—	13	
		% rapportés à la substance sèche	—	—	—	—	12,28	—	—	
9 mois	—	% rapportés à la substance primitive . . .	—	—	—	3,31	11,73	—	5	
		% rapportés à la substance sèche	—	—	—	—	12,13	—	—	
10 mois 1/2	—	% rapportés à la substance primitive . . .	—	—	—	3,29	11,71	—	2	
		% rapportés à la substance sèche	—	—	—	—	12,10	—	—	
12 mois	6,75	% rapportés à la substance primitive . . .	86,91	86,91	0,63	3,13	11,41	0,55	3	
		% rapportés à la substance sèche	89,72	89,72	0,65	—	11,77	0,57	—	

3) Conservation dans l'air sec à 49°. Poids 251 kilogrammes. Cartouches de 15,2 cm. entourées d'un tissu de soie

Temps de conservation ou de chauffage	Perte de poids pendant la conservation en %		Soluble dans l'éther-alcool	Insoluble dans l'éther alcool	Insoluble dans l'acétone	Constituants volatils	Teneur en azote	Extrait aqueux	Epreuve de chaleur (min.) à 82°C	Propriétés physiques
Non chauffé	0	% rapportés à la substance primitive . . .	85,58	10,18	0,42	3,82	11,85	0,20	26	L'aspect extérieur n'a pas subi de modification importante pendant la conservation Faible odeur de nitrite d'éthyle.
		% rapportés à la substance sèche	88,97	10,59	0,44	—	12,32	0,21	—	
3 mois	1,93	% rapportés à la substance primitive . . .	86,08	10,17	0,37	3,38	11.90	—	8	
		% rapportés à la substance sèche.	89 10	10,52	0,38	—	12,32	—	—	
6 mois	2,40	% rapportés à la substance primitive . . .	—	—	0,35	3,15	11,87	—	9	
		% rapportés à la substance sèche	—	—	0,36	—	12,26	—	—	

4) Conservation dans l'air sec à 54°,4. Poids 251 kilogrammes. Conservation en caisses de bois avec enveloppe en tissu de soie et en caoutchouc

Temps de conservation ou de chauffage	Perte de poids pendant la conservation en %		Soluble dans l'éther-alcool	Insoluble dans l'éther alcool	Insoluble dans l'acétone	Constituants volatils	Teneur en azote	Extrait aqueux	Epreuve de chaleur (min.) à 82°C	Propriétés physiques
Non chauffé	0	% rapportés à la substance primitive . . .	85,58	10,18	0,42	3,82	11,85	0,20	26	Après la conservation les tubes étaient devenus cassants et poreux. Leur couleur variait du jaune au brun foncé. Odeur d'oxydes d'azote et de nitrite d'éthyle.
		% rapportés à la substance sèche.	88,97	10,59	0,44	—	12,32	0,21	—	
4 mois 1/2	—	% rapportés à la substance primitive . . .	—	—	—	2,96	11,81	—	2	
		% rapportés à la substance sèche	—	—	—	—	12,17	—	—	
10 mois 1/2	—	% rapportés à la substance primtive . . .	87,64	7,03	1,77	3,56	11,37	—	—	
		% rapportés à la substance sèche	90,87	7,30	1,83	—	11,18	—	—	
12 mois	9,46	% rapportés à la substance primitive . . .	89,63	3,37	2,36	4,64	10,08	11,53	3/4	
		% rapportés à la substance sèche	94,00	3,53	2,47	—	10,56	12,08	—	

Temps de conservation ou de chauffage	Perte de poids pendant la conservation en $^0/_0$		Résultats de l'analyse: Soluble dans l'éther alcool	Insoluble dans l'éther-alcool	Insoluble dans l'acétone	Constituants volatils	Teneur en azote	Extrait aqueux	Epreuve de chaleur (min.) à 82°8 C	Propriétés physiques
5) Conservation à 54°,4 dans l'air humide. Poids de poudre 272 kilogrammes. Emballage en boîtes de 100 livres. Poudre placée dans un papier huilé avec enveloppe en caoutchouc										
Non chauffé		$^0/_0$ rapportés à la substance primitive . . .	85,58	10,18	0,42	3,82	11,85	0,20	26	Au bout de 5 mois 1/4 de conservation, la poudre était devenue poisseuse à la surface et fortement acide. Celle qui était placée à la partie supérieure avait perdu la majeure partie de son azote et ne brûlait plus que difficilement en laissant un résidu charbonneux.
		$^0/_0$ rapportés à la substance sèche	88,97	10,59	0,44	—	12,32	—	—	
3 mois	—	$^0/_0$ rapportés à la substance primitive . . .	86,63	9,87	0,38	3,62	11,90	—	8	
		$^0/_0$ rapportés à la substance sèche . . .	89,88	9,72	0,40	—	12,34	—	—	
5 mois 1/4	—	—	—	—	—	3,32	11,19	3,90	—	
		—	—	—	—	—	11,56	4,03	—	
6) Conservation à 60° dans l'air sec. Poids emmagasiné 251 kilogrammes. Emballage en caisses										
Non chauffé		$^0/_0$ rapportés à la substance primitive . .	85,58	10,18	0,42	3,82	11,85	0,20	26	La poudre s'est enflammée d'elle-même un jour après que le dernier échantillon a été prélevé. Elle donne un extrait alcoolique de 50,5 $^0/_0$ rapporté à la substance primitive. Les modifications des produits physiques n'étaient pas très nettes au bout de 9 mois, mais au bout de 10 mois 3/4, c'est-à dire peu de temps avant qu'elle ne s'enflammât spontanément, elle était devenue extrêmement fragile et tombait en poussière sous la moindre pression. Les baguettes étaient jaunes ou noires et sentaient fortement les oxydes d'azote et le nitrite d'éthyle.
		$^0/_0$ rapportes à la substance sèche	88.97	10,59	0,44	—	12,32	0,21	—	
4 mois 1/2	—	$^0/_0$ rapportés à la substance primitive . .	—	—	—	2,87	11,89	—	1 1/4	
		$^0/_0$ rapportés à la substance sèche	—	—	—	—	12,24	—	—	
9 mois	—	$^0/_0$ rapportés à la substance primitive . . .	—	—	—	3,98	11 35	—	1/2	
		$^0/_0$ rapportés à la substance sèche	—	—	—	—	11,81	—	—	
10 mars 3/4	28,2	$^0/_0$ rapportés à la substance primitive . . .	91,13	1,33	2,44	5,10	9,80	30,15	à froid	
		$^0/_0$ rapportés à la substance sèche	96,03	1,40	2,37	—	10,32	31,74	—	

TABLEAU II. — Nitrocellulose gélatinée au moyen de l'éther-alcool
Baguettes tubulaires de 105,5 cm. de long., 13,60 mm. de diam. extérieur et 6 20 mm. de diam. intérieur

Temps de conservation ou de chauffage	Perte de poids pendant la conservation en %		Résultats de l'analyse: Soluble dans l'éther-alcool	Insoluble dans l'éther-alcool	Insoluble dans l'acétone	Constituants volatils	Teneur en azote	Extrait aqueux	Epreuve de chaleur (min.) à 82°C	Propriétés physiques
1) Conservation à 54°,4 dans l'air sec. Poudre exposée à l'air sans emballage										
Non chauffé	—	% rapportés à la substance primitive . . .	80,92	14,24	0,45	4,39	11,78	—	56	
		% rapportés à la substance sèche	84,92	14,90	0,47	—	12,32	—	—	
9 mois		% rapportés à la substance primitive . . .	84,24	11,49	0,57	3.70	11,86	—	1	
		% rapportés à la substance sèche	87,48	11,93	0,59	—	12,31	—	—	
2) Conservation à 60° dans l'air sec, Poids de poudre 420 kilogrammes exposée à l'air										
Non chauffé		% rapportés à la substance primitive . . .	80,92	14,24	0,45	4,39	11,78	—	56	Les propriétés physiques de la nitrocellulose après conservation laissent reconnaitre une faible décomposiion. Les baguettes étaient un peu recroquevillées et poreuses. Quand on les casse, elles dégagent, elles dégagent l'odeur de nitrite d'éthyle Extrait alcoolique au bout de 10 mois 3/4 12,76 % (rapporté à la substance primitive).
		% rapportés à la substance sèche	84,63	14.90	0,47	—	12,32	—	—	
4 mois 1/2		% rapportés à la substance primitive . . .	—	—	—	—	11,80	—	2	
		% rapportés à la substance sèche	—	—	—	3,16	12,19	—	—	
6 mois		% rapportés à la substance primitive . . .	85,21	11,09	0,51	—	11,66	—	1/2	
		% rapportés à la substance sèche	88,02	11,46	0,52	3,19	12,04	—	—	
10 mois 3/4	3,55	% rapportés à la substance primitive . . .	87,82	6,60	1,72	—	11,45	—	3/4	
		% rappgrtés à la substance sèche	91,34	6,87	1,79	—	11,91	—	—	

TABLEAU III

NITROCELLULOSE GÉLATINÉE AU MOYEN DE L'ÉTHER-ALCOOL, EXPOSÉE PENDANT 12 HEURES PAR JOUR A L'AIR HUMIDE A 46°
Tube de 77 centimètres de long., 8,75 mm. de diam. extérieur et 3,55 mm. de diam. intérieur

Note de conservation	Quantité conservé	Durée de la conservation	Epreuve de chaleur à 82°8 minutes	Perte de poids	Résultats de l'analyse	Soluble dans l'éther alcool	Insoluble dans l'éther-alcool	Insoluble dans l acétone	Extrait aqueux	Constituants volatils	Azote
		avant la conservation	26	—	% rapportés à la substance primitive . .	85,58	10,18	0,42	0,20	3,82	11,90
					% rapportés à la substance sèche . . .	88,97	10,59	0,44	0,21	—	12,32
Boite en fer blanc hermétiquement soudée	petite quantité	6 mois	7	0,44	% rapportés à la substance primitive . .	89,15	6,77	0,64	1,02	3,44	11,67
					% rapportés à la substance sèche . . .	92,33	7,01	0,66	1,05	—	12,09
Caisse en fer hermétiquement fermée .	78,5 kg.	6 mois	4	0,36	% rapportés à la substance primitive . .	88,32	7,44	0,72	1,92	3,52	11,94
					% rapportés à la substance sèche . . .	91,55	7,71	0,74	1.99	—	12,38
Caisse en bois . . .	94,0 kg.	6 mois	0 3/4	0,32	% rapportés à la substance primitive . .	86,06	7,31	2,37	2,69	4,26	11,38
					% rapportés à la substance sèche . . .	89,89	7,63	2,48	2,81	—	11,89
A l'[illegible] . . .	[illegible]8,5 kg.	6 mois	0 3/[illegible]	0,[illegible]	% rapportés à la substance primitive .	80,50	5,64	0,74	1,81	4,03	11,81

TABLEAU IV

Nitrocellulose gélatinée au moyen de l'éther-alcool conservée dans l'air sec a 38°

Tubes de 77 centimètres de longueur, 8,75 de diamètre extérieur et 3,55 de diamètre extérieur

Mode de conservation	Quantité conservé	Durée de la conservation	Epreuve de chaleur à 71°1 minutes	Perte de poids	Résultats de l'analyse	Soluble dans l'éther-alcool	Insoluble dans l'éther-alcool	Insoluble dans l'acétone	Constituants volatils	Azote
		avant la conservation	6	—	°/₀ rapportés à la substance primitive . .	84,28	11,59	0,55	3,58	11.99
					°/₀ rapportés à la substance sèche . . .	87,41	12,01	0,57	—	12,44
Tubes en verre hermétiquement bouchés à la cire	petite quantité	6 mois	4	0,056	°/₀ rapportés à la substance primitive . .	87,75	8,37	0,78	3,10	11,75
					°/₀ rapportés à la substance sèche . . .	90,56	8,64	0,80	—	12,13
Caisse en fer hermétique	157 kg.	6 mois	6	0,348	°/₀ rapportés à la substance primitive . .	86,21	10,90	0,42	2,47	11,83
					°/₀ rapportés à la substance sèche . . .	88,39	11,18	0.43	—	12,13
Caisse en fer défectueuse	157 kg	6 mois	3	0,749	°/₀ rapportés à la substance primitive . .	—	—	0,44	2,62	11,69
					°/₀ rapportés à la substance sèche . . .	—	—	0,45	—	12,00
Caisse en bois avec couvercle simplement posé	157 kg.	6 mois	5	1,58	°/₀ rapportés à la substance primitive . .	85,36	11,62	0,57	2,45	11,65
					°/₀ rapportés à la substance sèche . . .	87,51	11,91	0,58	—	11,94

TABLEAU V

Nitrocellulose gélatinée au moyen de l'éther-alcool conservé a une température constante de 60°C dans l'air sec

Tubes de 72 centimètres de longueur, 7,84 mm. de diamètre extérieur et 3,64 de diamètre intérieur. Densité avant le chauffage 1,584. Poids moyen des tubes 44,0 gr.

Mode de conservation	Quantité conservée	Temps de conservation	Azote °/₀	Cendres °/₀	Humidité °/₀ à la sortie du magasin chaud	Epreuve de chaleur à 85°C minutes	Temps de l'apparition des vapeurs brunes à 135°C
—	—	Avant conservation	12,45	0,27	1,35	14	plus de 60 min.
En cartouches fermées .	9 kg.	3 mois	12,41	—	1,28	13	60 min.
En cartouches non fermées	9 kg.	3 mois	12,37	—	0,80	11	60 min.
En cartouches placées dans une caisse ordinaire en bois. . .	9 kg.	3 mois	12,33	—	0.43	10	60 min.

TABLEAU VII

NITROCELLULOSE GÉLATINÉE AU MOYEN DE L'ÉTHER-ALCOOL, CONSERVÉE A 45-50° DANS UNE ATMOSPHÈRE SÈCHE

Les résultats sont la moyenne d'essais concordants

Dimensions des tubes en verre: Longueur	Diamètre extérieur	Diamètre intérieur		Temps de conservation en mois: 0	3	6	9	12	15	18	21	24
230,0	4,5	3,0	Essai à l'odure de zinc à 80°C (min.) . . . . Essai d'inflammation températures en °C . Azote °/0	plus de 30 176° 1/4 11,75	45 176° 1/4 —	50 à 60 et plus 176° 1/2 —	48 178° 1/4 —	24 176° 3/4 —	25 175° —	39 176° 1/4 —	46 175° 1/2 —	34 176° 1/2 11,73
785,0	12,5	4,5	Essai à l'iodure de zinc à 80°C (min) . . . . Essai d'inflammation . Azote °/0	plus de 30 177° 3/4 12,38	9 177° 1/2 —	plus de 60 177° —	> 60 173° 3/2 —	> 60 177° 1/4 12,36	4 175° 1/2 —	5 175° 3/4 —	7 175° 1/2 —	4 176 12,32
128,0	4,0	1,5	Essai à l'iodure de zinc à 80°C (min.) . . . . Essai d'inflammation . Azote °/0	> 30 175° 3/4 12,43	> 60 173° 1/2 —	> 60 173° 1/2 —	> 60 173° 1/2 —	> 60 175° 3/4 12,25	> 60 175° 3/4 —	> 60 176° 1/4 —	> 60 174° 3/4 —	> 60 174° 1/2 12,42
126,7	2,6	0,7	Essai à l'iodure de zinc à 80°C (min.) . . . . Essai d'inflammation . Azote °/0	> 30 176 12,28	> 60 175° 1/2 —	> 60 175 —	> 60 176° 1/4 —	> 60 177 12,24	> 60 177 —	> 60 177 —	> 60 176 —	10 175° 1/4 12,38

B. *Essais de conservation à l'étuve.* — Si l'on compare les résultats précédents avec ceux que l'on obtient en opérant sur de petites quantités on voit que 100 grammes donnent déjà des résultats suffisamment exacts. La conservation de la poudre a, par suite, été effectuée dans des boîtes de 100 grammes, maintenues à température constante à l'étuve, à savoir :

(1) A 60°C dans l'air sec
(2) A 49°C dans l'air humide

La température était maintenue constante à 1° près, à l'aide d'un régulateur de Scheibler.

Le prélèvement d'échantillon s'effectuait comme il a été déjà dit. Dans le cas des essais faits dans l'air humide, le faisceau de tubes était défait après l'essai et la poudre était séchée 24 heures à 38°C. avant d'être pesée. Nous ne reproduirons ici que quelques-unes des 25 tables que contient le travail original paru dans le *Journal of the Society of Chemical Industry*, XXV, n° 2, p. 961-972.

TABLEAU XII

POUDRE A LA NITROCELLULOSE N° 53

Tubes gélatinés ; diamètre extérieur 7,06 mm., intérieur 2,98, couleur brun chocolat clair, assez régulière

	Non chauffée	3 mois à 60° air sec	6 mois à 60° air sec	3 mois à 49° air humide	6 mois à 49° air humide
Modifications physiques		Aspect non modifié. Faible odeur d'éther-nitreux.	Aspect non modifié. Odeur d'éther nitreux et de peroxyde d'azote.	Partiellement couvert de moississures ; à part cela sans modification. Faible odeur de vase-	Faible irrégularité odeur comme précédemment.
Réaction au tournesol	Neutre	Papier rougi	Papier rouge	Papier rouge	Papier rouge et partiel décoloré
Perte de poids °/0. . .	0	2,15	6,12	—	—

	Non chauffé	3 mois à 60° air sec	6 mois à 60° air sec	3 mois à 49° air humide	6 mois à 49° air humide
Azote $^0/_0$ rapporté à la substance primitive .	11,64	11,57	11,05	—	11,57
Azote $^0/_0$ rapporté à la substanche sèche . . .	11,92	11,84	11,34	—	11,75
Extrait aqueux $^0/_0$ rapporté à la substance primitive .	0,89	0,92	5,66	—	1,07
Extrait aqueux $^0/_0$ rapporté à la substance sèche . . .	0,91	0,94	5,81	—	1,09
Epreuve de chaleur d'Abel à 71°1 (minutes).	12 1/2	6 1/2	2	- -	20
Essai d'inflammation .	181°	181°	178°,5	—	183°
(Degrés centigrades) . .	181°,5	181°	178°	—	183° 183°

TABLEAU XIII

POUDRE A LA NITROCELLULOSE, POUR ESSAIS, ADDITIONNÉE DE 2 $^0/_0$ DE VASELINE (N° 62)

Tubes gélatinés, diamètre extérieur 5,15 mm., intérieur 2,37 mm. Couleur, brun faiblement rougeâtre, sans aucune tache. Odeur rappelant celle de la vaseline

	Non chauffé	3 mois à 60° air sec	6 mois à 60° air sec	3 mois à 49° air humide	6 mois à 49° air humide
Modifiactions dhysiques	—	Aspect non modifié. Faible odeur de peroxyde d'azote.	Faible irrégularité; forte odeur de peroxyde d'azote.	Aspect et odeur non modifiés.	Couleur beaucoup plus claire, très irrégulière, raies et marbrures). Odeur de peroxyde d'azote.
Réaction au tournesol	Neutre	Papier rougi	Papier rougi	Nentre	Papier décoloré
Perte de poids en $^0/_0$.	0	1,48	6,23	1,85	—
Azote $^0/_0$ rapporté à la substance primitive .	11,47	—	11,06	11,85	7,62
Azote $^0/_0$ rapporté à la substance sèche . . .	11,72	—	11,43	11,87	8,00
Extrait aqueux $^0/_0$ sur substance primitive .	0,90	—	2,33	1,33	15,61
Extrait aqueux $^0/_0$ sur substance sèche . .	0,92	—	2,41	1,35	16,39
Epreuve de chaleur d'Abel à 71°7 (minutes).	66	48	2 1/2	34	3/4
Température d'inflammation	181° 179°,5	181° 181°	180° 179°,5	182° 182°,5	180° 180°,5 180°,5 108°

TABLEAU XIX

Poudre sans fumée en cartouches ouvertes (allemande, pour essais)

Petites croix non gélatinées, largeur maxima 12 millimètres. Odeur particulière rappelant celle de l'alcool

	Non chauffé	3 mois à 60° air sec	6 mois à 60° air sec	3 mois à 49° air humide	6 mois à 49° air humide
Modifications physiques	—	Aspect et odeur pratiquement non modifiés.	Couleur un peu plus claire ; sans odeur.	Aspect et odeur pratiquement non modifiés.	Aucune modification ; aucune odeur sensible de peroxyde d'azote.
Réaction au tournesol	Neutre	Papier rouge	Papier rouge	Papier décoloré	—
Perte de poids en %	0	3,69	4,96	1,57	—
Azote – sur substance primitive	12,56	12,38	12,54	12,48	12,28
Azote – sur substance sèche	12,66	12,50	12,65	12,58	12,53
Extrait aqueux – sur substance primitive	1,58	1,58	1,80	1,08	2,83
Extrait aqueux – sur substance sèche	1,60	1,60	1,82	1,09	2,89
Essai d'Abel à 71°1 (min.)	6	11 1/2	4 1/2	20	6 1/2
Température d'inflammation	179° 179°,5	184° 184°	180°,5 180°,5	184° 184°,5	167° 168°

TABLEAU XXIV

Pyrocollodiose (armée des Etats-Unis) pour pièces de campagne de 8 pouces

Baguettes avec beaucoup de tubes, gélatinées. Diamètre 13,86 mm. Surface brun clair, mate et un peu translucide. Odeur faible

	Non chauffé	3 mois à 60° air sec	6 mois à 60° air sec	3 mois à 49° air humide	6 mois à 49° air humide
Modifications physiques	—	Aspect non modifié ; odeur nette de peroxyde d'azote.	Un peu recroquevillé. Fentes longitudinales. Forte odeur de peroxyde d'azote.	Aspect considérablement modifié ; couleur très claire et opaque ; taches blanches déliquescentes ; odeur nette de peroxyde d'azote	Décomposition encore plus nette. Couleur presque blanche. Fondu complètement désagrée. Forte odeur de peroxyde d'azote.
Réaction au tournesol	Neutre	Papier rougi	Papier rougi et parti décoloré.	décoloré	décoloré
Perte de poids en %	0	2,51	4,51	2,85	22,28
Azote % – sur substance primitive	11,36	11,46	11,34	11,26	9,57
Azote % – sur substance sèche	11,73	11,76	11,59	11,65	9,98
Extrait aqueux % – sur substance primitive	1,14	1,10	2,58	1,13	1,27
Extrait aqueux % – sur substance sèche	1,17	1,13	2,64	1,17	1,32
Essai d'Abel à 71°,1 (min.)	32 1/2	1/2	—	à froid	à froid
Température d'inflammation	182°,5 189°	175°,5 176°	181°,5-182° 182°	180° 179°	180°,5 180°

Influence de l'air humide sur les propriétés balistiques

Les essais suivants montrent combien les chiffres donnés par l'épreuve de chaleur peuvent s'abaisser tandis que les propriétés balistiques restent pratiquement les mêmes :

Essais de tir avec de la poudre a la nitrocellulose conservée a 46° dans l'air humide

	Nature de l'emballage	Poids de la charge employée (kilogr.)	Température de la charge (Degrés C)	Vitesse initiale (pieds par seconde)	Pression (tonnes par pouce carré)	Epreuve de chaleur à 82° C (minutes)
Non chauffée. . . .	—	15 649	27	2 763	15,20	
» »	—	15 649	26	2 720	14,35	26
» »	—	15 649	26	2 741	14,75	
Après 6 mois. . . .	Caisse en fer hermétique	15 649	26	2 791	15,80	
» »	»	15 649	26	2 783	15,85	
» »	»	15 649	26	2 768	15,50	4
» »	»	15 649	26	2 817	16,50	
» »	»	15 649	26	2 792	15,30	
» »	Caisse en bois	15 618	27	2 718	15,10	
» »	»	14 645	27	2 725	15,10	
» »	»	15 413	17	2 738	15,80	0 3/4
» »	»	15 411	27	2 702	14,90	
» »	»	15 547	27	2 734	15,05	

Quand la poudre a été exposée librement à l'air humide, on peut reconnaître une influence sur les propriétés balistiques comme le montrent les chiffres suivants :

	Nature de l'emballage	Poids de la charge employée (kilogr.)	Température de la charge (Degrés C)	Vitesse initiale pieds par seconde)	Pression tonnes par pouce carré)	Epreuve de chaleur à 82° C (minutes)
Non chauffée. . . .	Librement	15 649	26	2 741	14,75	
Après 6 mois. . . .	Exposé à l'air humide	15 521	26	2 702	14,40	
» »	»	15 521	26	2 645	13,55	
» »	»	15 521	26	2 584	13,00	0·3/4
» »	»	15 521	26	2 586	13,10	

La préparation de la nitroglycérine par le procédé de Nathan, Thomson et Rintoul.

Par **M. G. Lunge.**

(*Zeitschrift für das gesamte Schiess und Sprengstoffwesen*, I).

Il est surprenant qu'on n'ait attaché jusqu'ici que peu d'attention aux améliorations introduites dans la fabrication de la nitroglycérine à la fabrique anglaise de poudre de Waltham Abbey, par MM. F.-L. Nathan, J.-M. Thomson et W. Rintoul et qui sont résumées dans les brevets anglais 15983 de **1901** et 3020 de **1903**. En effet, cette découverte a été éprouvée pendant des années à Waltham Abbey, elle y est employée exclusivement depuis avril **1904** et deux autres fabriques anglaises utilisent depuis au moins deux ans ce même procédé sans aucun aléa. Une très grande usine française s'apprête aussi à l'installer.

Ayant eu l'occasion de voir, il y a quelque temps, fonctionner ce procédé à l'usine où il a été élaboré, j'ai pu en étudier les particularités et j'ai pensé que les lecteurs de ce journal pourraient s'y intéresser.

L'invention consiste dans une amélioration de la nitration qui supprime la formation, et par suite la séparation ultérieure, de la nitroglycérine dissoute ou entraînée mécaniquement dans les acides résiduaires. Il est, en effet, démontré que si, après avoir effectué de la façon ordinaire la nitration de la glycérine et avoir séparé la nitroglycérine formée, on ajoute une petite quantité d'eau au mélange acide

restant, il n'y a dans celui-ci ni formation ultérieure de nitroglycérine ni séparation de ce corps, même lorsqu'on laisse longtemps déposer l'acide à basse température. La quantité d'eau à ajouter est si faible qu'elle ne gêne en rien ni la séparation de l'acide ni sa reconcentration ultérieure. Le fait qu'on évite tout danger dans cette opération est un avantage important, mais non le seul, de cette invention.

Les figures 1 et 2 représentent en plan et en coupe l'appareil à employer.

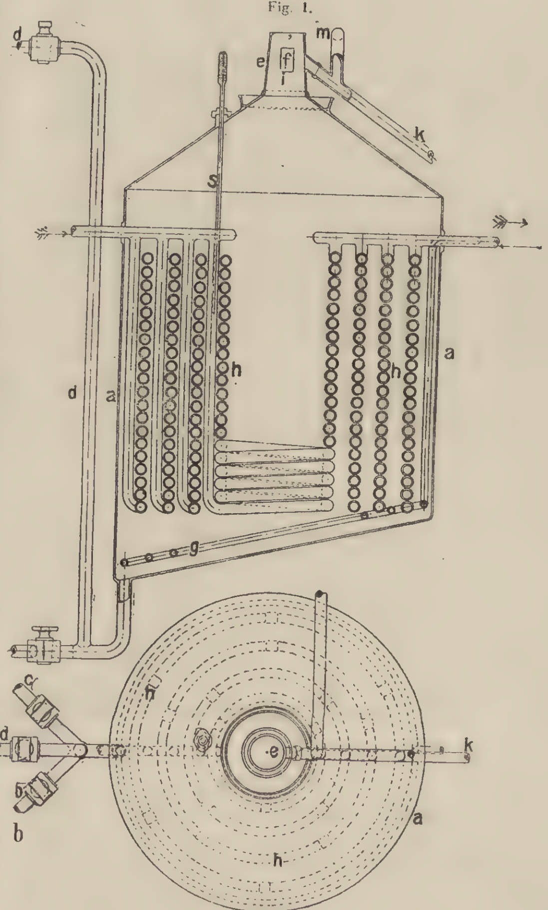


Fig. 1.

Le récipient servant à la nitration présente l'aspect courant : c'est un cylindre en plomb dont le fond est incliné et qui est muni d'un couvercle conique en verre.

Mais l'arrivée de l'acide ne se fait pas par le haut, c'est un tube à trois branches, débouchant dans la partie inférieure du récipient qui sert à cet effet. L'une des branches (*b*) conduit au réservoir à dénitrer, la seconde (*c*) au récipient de dilution, la troisième (*d*) s'élève et se sépare en deux tubulures l'une allant au bac où l'on place le mélange acide, l'autre à un récipient pour l'acide résiduaire. Le tube à acide descend à 30 centimètres au-dessous de la partie inférieure du cylindre à nitration de sorte qu'il ne puisse y passer de nitroglycérine même pendant l'agitation.

Sur le fond incliné du récipient (*a*) est placé un tube (*g*), percé de trous, par lequel on peut insuffler de l'air. Dans l'espace cylindrique se trouvent, comme d'ordinaire, plusieurs tubes réfrigérants (*hh*).

Au-dessus du couvercle conique est un cylindre en plomb (*e*) muni d'une fenêtre (*f*) et d'un trop-plein latéral, celui-ci débouche dans un tube en plomb (*k*) conduisant au bac pour le lavage préliminaire de la nitroglycérine. Du tube (*k*) part un tuyau (*m*) par lequel s'échappent les vapeurs (*s*) est un thermomètre plongeant dans le cylindre (*a*).

Outre cet appareil, on se sert d'un bac pour le lavage préliminaire et d'un lavage pour la filtration.

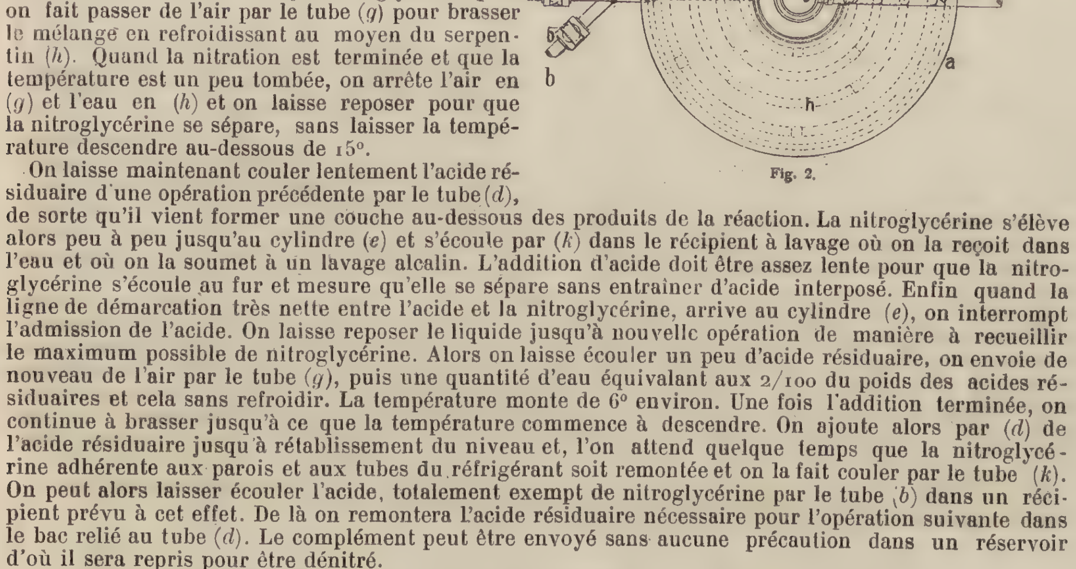


Fig. 2.

L'opération est la suivante : On laisse couler par *d* le mélange acide constitué par 3 parties d'acide azotique $d = 1{,}500$ et 5 parties d'acide sulfurique $d = 1{,}842$. On ajoute la glycérine puis on fait passer de l'air par le tube (*g*) pour brasser le mélange en refroidissant au moyen du serpentin (*h*). Quand la nitration est terminée et que la température est un peu tombée, on arrête l'air en (*g*) et l'eau en (*h*) et on laisse reposer pour que la nitroglycérine se sépare, sans laisser la température descendre au-dessous de 15°.

On laisse maintenant couler lentement l'acide résiduaire d'une opération précédente par le tube (*d*), de sorte qu'il vient former une couche au-dessous des produits de la réaction. La nitroglycérine s'élève alors peu à peu jusqu'au cylindre (*e*) et s'écoule par (*k*) dans le récipient à lavage où on la reçoit dans l'eau et où on la soumet à un lavage alcalin. L'addition d'acide doit être assez lente pour que la nitroglycérine s'écoule au fur et mesure qu'elle se sépare sans entraîner d'acide interposé. Enfin quand la ligne de démarcation très nette entre l'acide et la nitroglycérine, arrive au cylindre (*e*), on interrompt l'admission de l'acide. On laisse reposer le liquide jusqu'à nouvelle opération de manière à recueillir le maximum possible de nitroglycérine. Alors on laisse écouler un peu d'acide résiduaire, on envoie de nouveau de l'air par le tube (*g*), puis une quantité d'eau équivalant aux 2/100 du poids des acides résiduaires et cela sans refroidir. La température monte de 6° environ. Une fois l'addition terminée, on continue à brasser jusqu'à ce que la température commence à descendre. On ajoute alors par (*d*) de l'acide résiduaire jusqu'à rétablissement du niveau et, l'on attend quelque temps que la nitroglycérine adhérente aux parois et aux tubes du réfrigérant soit remontée et on la fait couler par le tube (*k*). On peut alors laisser écouler l'acide, totalement exempt de nitroglycérine par le tube (*b*) dans un récipient prévu à cet effet. De là on remontera l'acide résiduaire nécessaire pour l'opération suivante dans le bac relié au tube (*d*). Le complément peut être envoyé sans aucune précaution dans un réservoir d'où il sera repris pour être dénitré.

On peut aussi employer ce procédé avec les appareils usuels en effectuant l'addition d'eau dans le récipient où s'effectue la séparation. Mais on ne peut recommander ce mode de faire. Il subsiste alors, en effet, comme dans l'ancien procédé, l'inconvénient suivant. Quand on fait passer le mélange d'acide et de nitroglycérine de l'appareil à nitration au récipient de séparation à travers un robinet de grès, il y a une source d'accidents dans la friction des deux parties du robinet, surtout en présence de matières étrangères. Le robinet une fois refermé renferme toujours aussi de la nitroglycérine impure. En fait,

on a constaté une fois une explosion d'un de ces robinets, heureusement après écoulement de la charge ; quelques minutes plus tôt et un grand malheur était à déplorer.

Le procédé que nous décrivons supprime tout emploi des robinets de grès. On diminue également le danger de la fabrication en éloignant la nitroglycérine aussitôt après sa séparation de l'acide en refroidissant pendant cette séparation, et surtout en faisant faire un trajet moindre à la nitroglycérine et aux acides.

A Waltham Abbey il n'existe pas d'atelier pour la séparation subséquente de la nitroglycérine et de l'acide résiduaire ; d'autre part on n'a éprouvé ni difficultés ni inconvénients comparativement aux autres procédés.

Les avantages du procédé de Nathan, Thomson et Rintoul sur les procédés usuels sont les suivants : La suppression de la séparation subséquente de la nitroglycérine n'entraîne pas seulement l'économie d'un atelier spécial, elle nécessite encore des chutes de liquide moindre. Dans la fabrication on cherche toujours à éviter d'élever la nitroglycérine par des moyens mécaniques, on préfère la laisser couler par gravité d'un endroit à l'autre. Aussi dans les anciens procédés prévoit-on une différence de niveau de 6,70 m. depuis le couvercle de l'appareil à nitration jusqu'au robinet de décharge de la nitroglycérine pure. Avec le nouveau procédé il suffit de 3,60 m. De plus, au lieu d'employer un récipient pour la nitration, un séparateur, un réservoir de sûreté et 16 bonbonnes pour la séparation subséquente, on n'emploie que deux récipients de nitration. On épargne ainsi 7 à 10 % sur les frais d'installation de l'usine. La transformation d'une usine déjà existante exigerait encore environ 21 000 francs, mais les installations de séparation et de séparation subséquente deviendraient disponibles et devraient être déduites de ce chiffre. L'atelier de nitration ne nécessite que peu de modifications ; il faut prévoir seulement une différence de niveau suffisante entre le récipient de nitration et le premier laveur.

Avec deux récipients de nitration et un laveur on peut traiter, par jour, cinq charges de 450 kilogrammes de glycérine.

La figure 3 schématise la coupe des divers appareils (échelle 1 : 96).

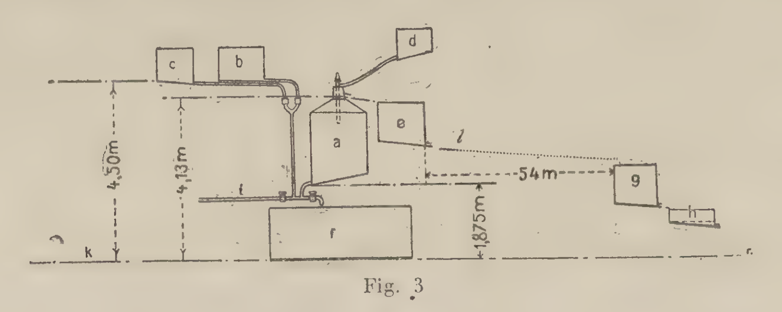


Fig. 3

a est le récipient de nitration, *b* le réservoir pour le mélange acide frais; *c* le réservoir pour l'acide destiné à chasser la nitroglycérine, *d* le réservoir à glycérine, *e* le laveur, *g* le laveur final, *h* le filtre, *i* la sortie des acides résiduaires, *k k* le sol, *l l* la rigole de 54 mètres de longueur et de 1/120 de pente.

Il ressort donc clairement que l'installation du nouveau procédé est plus économique que celle de l'ancien. Mais on a même bien vite payé la transformation car on réalise dans la fabrication, et de divers côtés, des économies sérieuses. Pour une production journalière de 2 000-3 000 kilogrammes de nitroglycérine on emploie 3-6 hommes de moins qu'on en employait jusqu'ici et l'on a l'avantage d'avoir moins de personnes dans la zone dangereuse. Les frais de réparations sont plus faibles, car les parties de l'appareillage exposées aux acides sont moins nombreuses. La surveillance de l'appareillage est également simplifiée.

L'économie la plus considérable est celle qu'on réalise sur la glycérine. Le rendement en produit nitré est de 220 kilogrammes pour 100 kilogrammes de glycérine. Ceci provient de ce que la température est plus basse pendant la séparation et qu'il reste ainsi moins de nitroglycérine dissoute dans l'acide ; le produit formé est aussi lavé aussitôt et cesse immédiatement d'être exposé à l'action de l'acide ; le nombre des laveurs étant moindre il y a moins de nitroglycérine entraînée. Au total, ce bénéfice peut représenter 5 % de la glycérine. L'économie que le procédé permet de réaliser, soit sur l'installation, soit sur la fabrication, peut se chiffrer par 50 000 marks pour une usine fabriquant 750 tonnes par an.

Enfin j'insiste en terminant sur ce fait que les acides résiduaires cessent d'être une cause de danger et qu'ils peuvent être manipulés sans précautions spéciales.

Les explosifs des révolutionnaires russes.

Par **M. Gœbel.**

(*Zeitschrift für Gesammte Schiess und Sprengstoffwese*, I, 381)

Les composants de ces explosifs ne sont nullement secrets, ils sont d'un emploi courant ; mais c'est leur adaptation aux bombes des révolutionnaires qui n'est guère connue du grand public que par les résultats qu'elle produit.

Du reste, les nihilistes n'ont pas employé que les bombes. A la fin de 1870, la partie du palais d'hiver, à Saint-Pétersbourg, où devait se donner une fête de cour, avait été minée. La mine, chargée de dynamite, et d'une puissance considérable, explosa trop tôt et nul des invités ne fut atteint. On a aussi employé fréquemment des mines sur les lignes de chemin de fer où devaient passer les personnages à la vie desquels on voulait attenter. On menaça bien souvent ainsi, sans succès du reste, la vie d'Alexandre III. La bombe, lancée au moment propice par un agresseur résolu à exposer sa vie, atteint plus sûrement son but. Il en résulte que l'on ne peut souvent faire que des suppositions sur la composition d'engins puissants, car bien souvent le meurtrier succombe lui-même. C'est ainsi que pour les récents attentats importants — tels que celui de Stolypine — ce n'est que des circonstances accessoires que l'on peut conclure que les bombes étaient des constructions les plus récentes.

La forme la plus ancienne, celle peut être qui fut employée contre Alexandre II, est une caissette en tôle de 25 × 15 × 5 centimètres, et de 4 millimètres environ d'épaisseur de parois est garnie de 1,7 kil. de gélatine explosive (92 °/₀ de nitroglycérine et 8 °/₀ de coton poudre). Le détonateur comprend un petit tube de verre, rempli d'acide sulfurique, est maintenu, au moyen de lamelles de bois, dans une cartouche en papier qui reçoit l'agent détonant (mélange de chlorate de potasse et de sucre). Pour que le tube de verre se brise plus sûrement, il est logé entre deux plaques métalliques : en haut une pièce d'un kopek en cuivre, en bas une pièce de 10 kopeks en argent. L'argent doit agir d'une façon favorable sur le mélange à base de fulminate placé en dessous et augmenter ainsi le choc initial qui doit être assez puissant lorsqu'on emploie de la dynamite ou de la picrine. Un anneau de plomb placé au rétrécissement du tube, a pour but de briser celui-ci lors du choc de la bombe. Le détonateur ainsi composé est placé dans un logement en plomb, dans la bombe. Si la bombe subit un choc, le tube à acide sulfurique se brise, il ne faut donc y introduire le détonateur que peu de temps avant l'emploi, ce qui se fait au moyen du fil placé à sa partie supérieure. Le poids de la bombe complète est d'environ 2,020 kil.

Construite sur le même principe, mais un peu modifiée la bombe qui tua le ministre de Plehve pesait 3 kilogrammes et renfermait 2,5 kil. d'un mélange à 90 °/₀ de nitroglycérine et 10 °/₀ de carbonate de magnésie. Comme lors de l'attentat contre Alexandre II, il y avait deux complices. La première bombe tua le ministre et l'assassin. Sur le second complice qui fut pris, on trouva une bombe chargée.

Lors de l'attentat contre Alexandre II, la première bombe tomba dans le public, la seconde atteignit le carrosse impérial et ceux qu'il renfermait. On ne put donc déterminer exactement la construction de l'engin.

Le type le plus récent est probablement celui qui a été employé dans la villa Stolypine.

La forme est celle d'une bouteille dont les parois de fonte peuvent atteindre 5 millimètres d'épaisseur. Sa grandeur est variable, les plus petites bombes renfermant 1 kilogramme d'explosif. Celui-ci est variable ; là où on peut s'en procurer, on se sert d'acide picrique et de chlorate ou de dynamite ; sinon n'importe qui peut faire un mélange à 50 °/₀ de chlorate et de 50 °/₀ de sucre, ce dernier jouant le rôle du charbon dans la poudre noire. Le détonateur est fixé dans le col de la bouteille, et ne pénètre que dans la partie supérieure de la charge. Le tube à acide sulfurique renferme une balle de plomb qui le brise au moment d'un choc.

La puissance destructive varie naturellement avec l'explosif, mais de toute façon, en raison de l'épaisseur et de la résistance des parois de l'engin, elle est bien supérieure à celle des bombes que nous avons décrites précédemment.

C'est ainsi qu'on peut expliquer les dégâts considérables de la villa Stolypine où les murs de l'immeuble accrurent encore l'œuvre de destruction. Elle ne se borna pas ainsi à la seule chambre où l'engin était tombé. Les robustes murs de la maison volèrent en éclats, et la voiture même qui avait amené les criminels fut atteinte de telle sorte que le cocher et les chevaux furent tués, pourtant elle stationnait à environ six pas de la maison.

Enfin, le nihiliste pauvre, qui manque de relations pour se procurer les explosifs coûteux ou les engins perfectionnés, utilise actuellement un modèle plus simple.

Un bout de conduite d'eau en plomb, en fonte ou en tôle, forme l'enveloppe fermée aux deux extrémités par des couvercles à vis. Des fils maintiennent le détonateur : un simple tube à acide sulfurique ; en effet, la bombe est chargée par un explosif à base de chlorate.

Enfin, les modèles à détonateur peuvent être munis d'un disposif permettant l'éclatement à heure fixe et supprimant le danger, pour le nihiliste, d'être tué par l'explosion. On sait que la jeune femme qui, il y a quelques mois tenta de tuer le baron Kaulbars, gouverneur général d'Odessa, se servit d'une bombe munie d'un mouvement d'horlogerie. Quelquefois on emploie aussi des bombes à mèches Bickford, afin de laisser à l'auteur de l'attentat le temps de s'enfuir. En général, ces bombes sont plus humaines, car elles peuvent n'éclater qu'au moment où le personnage visé est seul ou en compagnie restreinte. Mais aussi, le résultat est moins certain, c'est pourquoi leur emploi est exceptionnel.

On peut encore se demander si la société constituée pourra trouver quelque emploi de ces engins. Il est certain qu'on peut répondre non, et cela même pour l'art de la guerre ; leur préparation et leur emploi sont trop dangereux pour qu'ils soient utilisés par quelqu'un qui n'a pas fait le sacrifice de sa vie.

CHAUFFAGE

Sur le calorimètre de Junkers.

Par **M. Th. Immenkötter.**

(Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung, p. 736, XLVIII).

Le professeur H. Junkers, d'Aix-la-Chapelle, a construit, en 1902, un calorimètre spécial, destiné originellement à la détermination de la valeur calorifique du gaz d'éclairage par un procédé simple et exact, et qui a trouvé de nombreuses applications pour les autres combustibles gazeux ou facilement gazéifiables. Junkers s'est efforcé de remédier à une série de corrections et de causes d'erreurs qu'entraînent avec elles, presque sans exception, les autres méthodes.

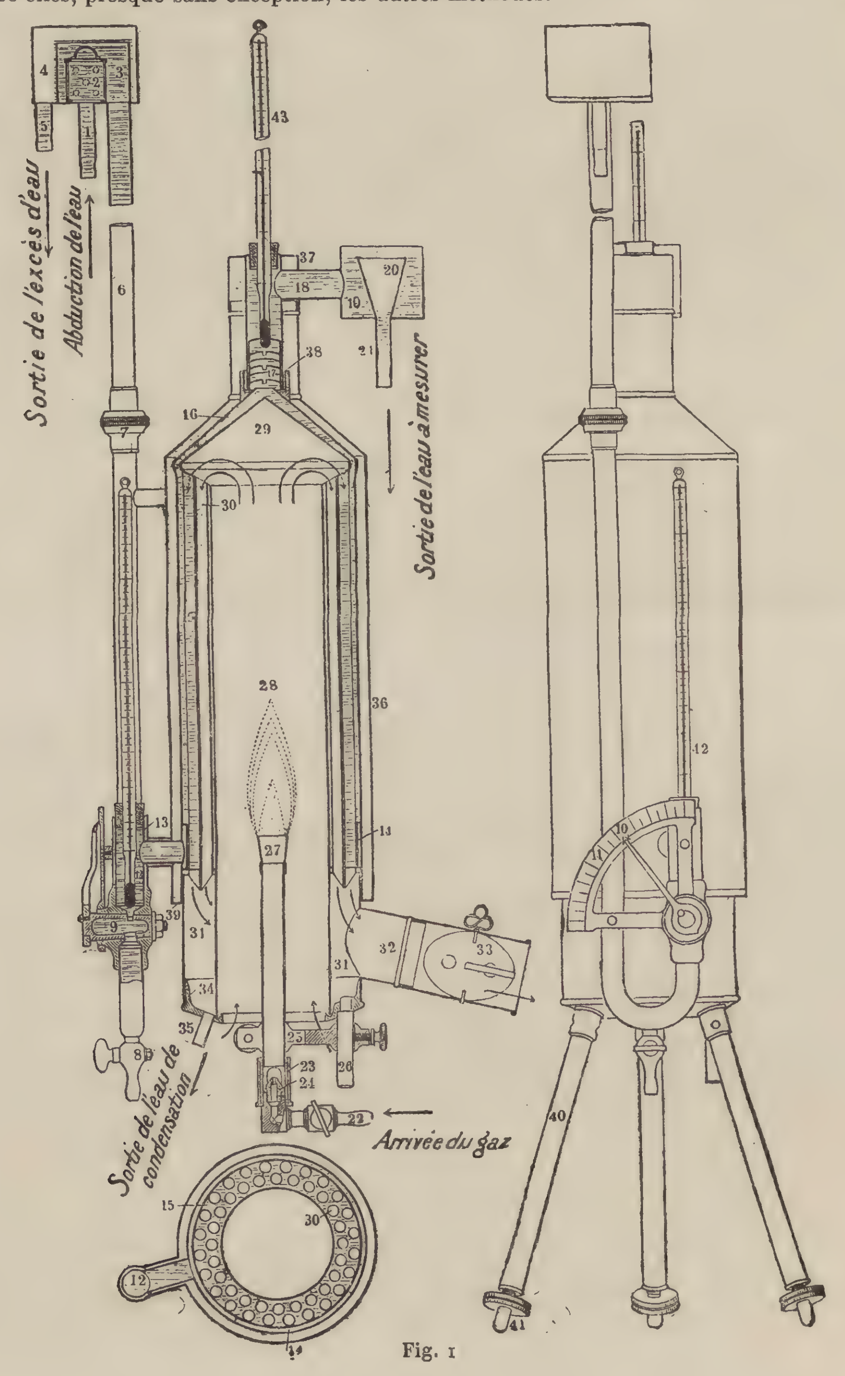


Fig. 1

Dans ce but, il a cherché :

1° A obtenir une combustion complète par l'emploi d'une grande chambre de combustion qui offre à la flamme un espace assez vaste pour sa libre évolution ;

2° A réduire l'influence de l'échange de chaleur avec l'extérieur en développant, dans le plus court temps possible, la plus grande quantité possible de chaleur et en isolant convenablement tout l'appareil ;

3° A retenir dans l'eau du calorimètre la totalité du calorique entraîné par les gaz de la combustion et ce en utilisant le principe des contre-courants ;

4° A réduire les erreurs causées par la mesure des températures par un réglage convenable de l'élévation de température de l'eau du calorimètre.

Le calorimètre construit sur ces principes est représenté par la figure 1. Il consiste en un récipient tubulaire dans lequel la chambre de combustion (28) offre à la flamme un espace suffisant pour son libre développement et sa complète combustion. Les produits de combustion sont entraînés dans les tubes (30) en sens inverse du courant d'eau amené par le robinet (9) et s'échappent à l'air libre par le canal (32) où leur température est mesurée au moyen d'un thermomètre. Par suite de leur refroidissement énergique dans les tubes (30) ils créent dans l'appareil un tirage qui rend inutile une cheminée ou un souffleur.

La régularité de l'amenée et de la sortie de l'eau est assurée par les trop-plein (2) et (20) qui permettent d'obtenir une différence de niveau constante. Le robinet (9) permet de régler le débit et, par conséquent, la température de l'eau. A sa sortie l'eau est mélangée par plusieurs chicanes avant d'aboutir au thermomètre (43) et de là aux récipients jaugés.

La vanne (33) permet de régler la quantité d'air qu'on veut introduire dans la flamme. La vapeur d'eau se condense en grande partie à l'intérieur du calorimètre et peut être recueillie par le tube (35). Tout le calorimètre est entouré d'une enveloppe nickelée très bien polie qui en est séparée par une couche stagnante d'air.

J'ai étudié de très près les propriétés et les causes d'erreurs du calorimètre de Junkers, ainsi que leur influence sur les résultats qu'il fournit. Je me suis ensuite livré à une série de déterminations de la chaleur de combustion de l'hydrogène pour avoir un terme de comparaison. C'est là le sujet de ce mémoire.

A. — Examen des propriétés et des sources d'erreurs.

1. Combustion complète. — Pour déterminer si la combustion était complète on fit un grand nombre de prises d'essai des gaz formés et on les analysa. L'analyse montra que ces gaz ne renfermaient pas de produits combustibles.

2. Recherches sur l'absorption complète par l'eau du calorimètre des quantités de chaleur dégagées. — Cette absorption peut être influencée :

1° Par le rayonnement de la flamme vers le bas ;

2° Par la conductibilité thermique du brûleur ;

3° Par l'échange de calorique entre le calorimètre et l'extérieur ;

4° Par la température et l'état hygroscopique des produits de combustion de l'air apporté à la flamme et du combustible.

1° *Rayonnement de la flamme vers le bas.* — Pour déterminer l'influence du rayonnement de la flamme vers le bas, j'ai fait des essais comparatifs avec un appareil ouvert et un appareil fermé par un diaphragme double à ouvertures en chicanes (*fig.* 2).

On brûlait du gaz d'éclairage de ville qu'on conservait, pour l'opération, dans un gazomètre de 500 litres. L'eau du gazomètre était saturée de gaz d'éclairage et présentait la température de la chambre. Les résultats de ces essais sont consignés dans le tableau I.

Lorsqu'on emploie un diaphragme, l'analyse des produits de la combustion le montra, la quantité d'air qui traverse le calorimètre est plus faible. Or, la température de cet air et du gaz était supérieure à celle des produits de la combustion. On introduisait donc, dans ce cas, moins de chaleur dans le calorimètre que lorsqu'on supprimait le diaphragme.

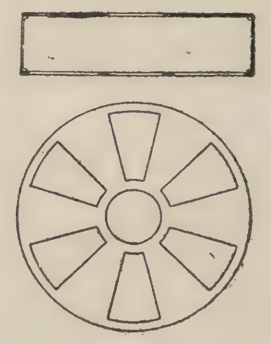


Fig. 2

TABLEAU I

Numéros	Diaphragme	Compteur: Consommation	Compteur: Température	Calorimètre: Températures de l'eau			Calorimètre: Quantité d'eau	Calorimètre: Température des produits de combustion	Température de la chambre	Pouvoir calorifique	Pouvoir calorifique moyenne
		I	t_g	t_k	t_w	$t_d = t_w - t_k$	(kilogr)	t_a	t_r	(calories)	(calories)
1	sans	6	16,85	11,320	27,422	16,102	1,869	15,2	16,3	5000	4995
2	sans	6	16,85	11,320	27,433	16,113	1,868	15,2	16,3	5000	
3	sans	6	16,85	11,300	27,343	16,043	1,865	15,3	16,3	4985	
4	avec	6	16,90	11,459	27,467	16,008	1,869	15,4	16,3	4985	4998
5	avec	6	16,90	11,402	27,484	16,082	1,872	15,3	16,3	5005	
6	avec	6	16,90	11,391	27,448	16,057	1,872	15,3	16,3	5002	

En tenant compte de cette influence, soit 5 calories par mètre cube de gaz avec diaphragme et 7 calories par mètre cube de gaz sans diaphragme, on obtient comme valeurs moyennes 4993 calorimètres dans le premier cas et 4988 dans le second. C'est donc 0,1 % du calorique qui est ainsi perdu par ce rayonnement. Une autre série d'essais donna les valeurs moyennes 5035,5 cal. sans diaphragme et 5029,5 cal. avec diaphragme ; c'est-à-dire une valeur plus forte dans le cas où le rayonnement s'effectuait librement.

Il résulte donc de ces expériences que le rayonnement vers le bas est si faible qu'on ne peut le déterminer. La faiblesse de ce facteur résulte, *a priori*, de ce que :

1° La flamme n'est pas éclairante ;

2° Elle est éloignée d'au moins 150 millimètres de la paroi inférieure du calorimètre ;

3° L'ouverture libre du calorimètre présente, sans tenir compte de l'espace occupé par la section du brûleur lui-même, une surface de 38 centimètres cubes, soit 1/74 seulement de la surface totale de la chambre de combustion.

2° *Conductibilité thermique du brûleur.* — Je n'ai pu, n'en ayant pas à ma disposition, faire des essais avec des brûleurs de conductibilités thermiques différentes. Mais la perte de calorique résultant de ce chef ne peut être que très faible, la longueur du brûleur dans la chambre étant assez grande, il est, en outre, refroidi par l'air employé à la combustion et cette chaleur rentre dans le calorimètre. Enfin nous n'avons jamais observé d'échauffement de la partie inférieure du brûleur.

3° *Echange thermique entre le calorimètre et l'extérieur.* — Pour étudier ce facteur on a procédé de la façon suivante :

On fermait complètement la chambre de combustion pour éviter qu'il s'y produisît un courant d'air et l'on dirigeait de l'eau à une température convenable dans l'appareil. On prenait la température de cette eau, à l'entrée et à la sortie, au moyen de deux thermomètres de Beckmann divisés au 1/100 de degré et qui servaient alternativement à l'une et à l'autre mesure.

Pour mesurer la température extérieure un thermomètre était placé à 27 centimètres du calorimètre au niveau du milieu de sa hauteur.

L'eau échauffée dans un appareil à vapeur passait d'abord dans un mélangeur. Nous avons opéré avec des débits horaires d'eau variant de 35 à 70 kilogrammes, l'eau étant portée à 35°, 25° et 15°. Le tableau II résume les résultats obtenus ; t_k est la température d'entrée, t_w la température de sortie de l'eau, t_r la température extérieure, t_m la différence entre la température extérieure et la température moyenne du calorimètre.

TABLEAU II

N°	t_k	t_w	t_d $t_w - t_k$	t_r	t_m	Kilogrammes d'eau par heure	Chaleur cédée par le calorimètre en 1 heure pour 1° de différence de température
1	2	3	4	5	6	7	8
1 2	14,612 14,775	14,632 14,794	+ 0,0195	20,30	5,60	76,101	+ 0,310 cal.
3 4	26,493 26,439	26,362 26,376	— 0,0970	18,40	8,00	72,320	— 0,877 »
5 6	35,586 35,415	35,433 35,215	— 0,176	16,33	19,12	62,511	— 0.575 »
7 8	35,520 35,395	35,269 35,166	— 0,240	16,50	18,80	53,418	— 0,683 »
9 10	37,188 37,559	36,797 37,148	— 0,401	14,95	22,20	35,940	— 0,648 »
11 12	24,298 24,318	24,141 24,183	— 0,146	16,60	7,80	35,925	— 0,687 »
13 14	13,155 13,496	13,234 13,546	+ 0,0645	17,40	4,00	35,850	+ 0,577 »

La valeur moyenne des chiffres consignés dans la colonne 8 du tableau II est de 0,622 cal. ; c'est la quantité de chaleur échangée entre le calorimètre et la chambre dans l'espace d'une heure lorsque la température moyenne de l'eau diffère de 1° de celle de la chambre. En tablant sur une combustion fournissant 2000 calorimètres à l'heure, cette quantité correspond à une erreur de 0,03 % par degré d'écart.

4° *Influence de l'air servant à la combustion et des gaz formés sur le résultat.* — α. *Par suite d'une différence de température.* — La chaleur produite dans le calorimètre étant cédée à l'eau selon le principe des contre-courants, on peut s'attendre à ce que leur température soit égale à la sortie de l'appareil.

J'ai calculé l'influence d'une différence de température de 1° entre la température de l'air entrant dans le calorimètre et celle des produits de la combustion à leur sortie et cela, soit en supposant la quantité d'air théoriquement nécessaire, soit quatre fois ce volume.

Pour 1 mètre cube de gaz d'éclairage, en négligeant la vapeur d'eau, il faut, dans le premier cas, 4,3 m. c., soit 5,74 kil., dans le second cas, 19,3 m. c., soit 25 kilogrammes. Il en résulte, pour une différence de 1° une erreur de 1,348 cal., ou 0,027 % dans le premier cas et de 5,948 cal., ou 0,12 % dans le second.

β. *Par suite de l'état hygroscopique.* — Pour des expériences exactes, il est important de connaître l'état hygroscopique des gaz qui entrent dans le calorimètre et de ceux qui en sortent. En supposant 1 mètre cube, que les gaz sortant soient saturés à 12° et 19,3 m. c. d'air saturé à 8° par mètre cube de gaz d'éclairage, la tonalité thermique correspondant à la variation de saturation est de :

$$(0{,}008257 - 0{,}006770) \times 19{,}3 \times 596 \quad = \quad 220 \text{ calories} \quad = \quad 0{,}45\ \%.$$

Or, il était à supposer que les gaz sortaient du calorimètre à l'état de saturation, puisqu'ils ont été en contact avec un excès d'eau. Mais des essais préliminaires avec l'hygromètre de Daniell montrèrent que ce n'est pas le cas. Pour étudier ce point j'ai fait de nombreuses déterminations de l'humidité des gaz de la combustion en faisant varier leur température ainsi que celle de l'eau du calorimètre.

Celle-ci dépendant principalement de la température d'entrée de l'eau du calorimètre, on la portait à la température voulue dans chaque expérience. Dans le calorimètre on brûlait du gaz d'éclairage.

J'ai tenté de me servir d'un hygromètre de Dufour pour déterminer l'humidité des gaz, mais je n'ai pu obtenir des résultats concordants avec cet appareil dans les conditions où j'étais placé. D'autre part, je ne pouvais placer l'hygromètre de Daniell dans les conduits où passaient les gaz. J'ai donc déterminé l'humidité par absorption.

Les gaz de la combustion étaient entraînés, au moyen d'un aspirateur de 320 litres à travers un tube I à chlorure de calcium, un tube II à acide sulfurique, un réfrigérant, un grand flacon de Woulf servant à égaliser la température, un compteur et un tube III à chlorure de calcium. Ce dernier avait pour but de déterminer le degré de saturation des gaz dans le compteur et, par suite, la tension de la vapeur d'eau dans celui-ci. Quant à la prise même de gaz, elle se faisait au moyen d'un tube en cuivre plongeant de 10 centimètres dans l'orifice de départ du calorimètre et disposé de façon que son ouverture fût à l'abri de l'eau de condensation.

Si l'on appelle :

β la dépression au compteur exprimée en millimètre mercure ;

b la pression barométrique ;

t_a la température des gaz au départ du calorimètre ;

t_u la température des gaz dans le compteur ;

p'_u la pression partielle de la vapeur d'eau dans le compteur ;

t_x la température de saturation des gaz sortant du calorimètre ;

p'_x la tension de vapeur correspondant à cette température ;

w' l'eau absorbée par les tubes I et II par mètre cube de gaz à la température t_u et sous la pression b-β ;

w'_x le poids de vapeur d'eau par mètre cube d'un gaz à t_x.

On saura que 1 mètre cube des gaz sortant du calorimètre à la pression b et à la température t_a doivent renfermer x kilogramme de vapeur d'eau. C'est-à-dire que 1 mètre cube de ces gaz secs à la pression b-p'_x et à la température t_a a abandonné x kilogramme d'eau. Or, on a absorbé par mètre cube de gaz secs, mesuré au compteur sous la pression b-β-p'_u et à la température t_a, w' kilogramme d'eau. Pour 1 mètre cube de gaz sec à t_a et sous b-p'_x on aurait donc absorbé

$$x = \frac{b - p'xt_x}{b - \beta - p_u} \cdot \frac{T_u}{T_a} w',$$

équation qui renferme les deux inconnues x et p'_x qu'on résout par tâtonnements en prenant diverses températures t_x et les valeurs p'_x et x correspondantes.

Le tableau III renferme les résultats obtenus :

TABLEAU III

Numéros	Dates	litres de gaz	Eau absorbée				p_u	b	β	l_u	t_a	t_k	t_x
			dans les tubes		par m^3 de gaz a t_u et sous b-β								
			I et II (gr.)	III (gr.)	w (gr.)	w'_u (gr.)	(mm.) mercure	(mm.) mercure	(mm.) mercure				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	13 fév. 1903	55,0	0,682	0,769	12,38	13,98	13,990	755	2,58	18,9	16,8	13,3	14,7
2	»	106,4	1,263	1,722	11,88	16,17	16,350	755	5,60	21,0	16,9	12,0	14,3
3	14 fév. 1903	80,7	1,575	1,012	19,53	12,56	12,478	750	3,75	16,6	23,0	21,6	21,8
4	17 fév. 1903	115,8	3,864	1,554	33,40	13,42	16,424	747	5,20	17,7	31,9	32,0	30,6
5	»	78,4	1,233	1,276	15,73	16,27	11,690	760	6,83	21,2	21,2	18,0	18,6
6	18 fév. 1903	93,1	2,070	1,098	22,25	11,80	15,815	763	6,00	16,4	27,9	27,2	23,8
7	»	84,6	1,895	1,328	22,42	15,70	12,616	760	4,64	22,1	27,3	26,2	24,5
8	19 fév. 1903	85,6	2,114	1,087	24,72	12,68	13,398	759	5,00	18,0	29,3	29,3	25,6

On le voit, les gaz ne sont pas saturés à la température t_a, leur température de saturation est plus basse et indépendante de la température t_k de l'eau de réfrigération.

Les valeurs très faibles obtenues pour les hautes températures proviennent de ce qu'il se produisait un peu de condensation dans le tube de caoutchouc reliant le premier tube à chlorure de calcium au calorimètre.

La difficulté et la durée de ces expériences et les erreurs qu'elles comportent aux températures élevées m'ont conduit à essayer l'emploi du psychromètre aspirateur de Assmann, avec lequel on mesure très simplement et très exactement l'état hygrométrique de l'air.

Pour employer cet appareil à notre but, il fallait s'incliner de 28° environ et relier les deux tubes d'aspiration au calorimètre par des tuyaux de caoutchouc de 15 centimètres environ. Il fallait donc voir si l'appareil fonctionnait normalement dans ces conditions.

On opéra simplement en mesurant successivement l'état hygrométrique de l'air du laboratoire une fois avec le psychromètre dans sa position normale et une fois comme on voulait l'employer avec le calorimètre. Les écarts furent si peu sensibles que son emploi fut reconnu justifié.

J'ai donc fait une série d'essais avec cet appareil ; les résultats, consignés dans le tableau IV, montrent que la température de saturation n'est pas seulement fonction de la température de l'eau de refroidissement mais qu'elle en est encore très voisine.

TABLEAU IV

Essai numéro	Dates	b (mm. mercure)	Indications du psychromètre		t_a	t_k	t_x
			t_{tr}	t_f			
1	17 février 1903	760	21,7	19,2	21,0	18,4	18,3
2	»	760	19,8	17,6	20,0	17,3	16,8
3	18 février 1903	763	27.9	25,4	28,6	26,7	24,5
4	»	—	31,0	28,2	28,5	27,3	27,3
5	»	760	29,0	28,1	30,2	27,2	27,8
6	»	—	26,4	26,0	28,5	25,2	25,2
7	19 février 1903	759	30,1	29,1	31,0	29,0	28,4
8	»	—	31,2	32,8	32,8	29,6	29,65
9	20 février 1903	—	19.0	17,4	19,0	15,0	16,52
10	»	—	22,0	21,4	22,6	20,2	21,1
11	»	—	25,9	25,6	26,5	25,0	25,5

En raison de ce fait, il est très facile, connaissant la quantité des gaz formés dans la combustion, d'en déduire l'influence de l'humidité sur les résultats fournis par le calorimètre de Junkers.

3. Mesure des quantités de chaleur reçues par le calorimètre. — La détermination des quantités de chaleur reçues par le calorimètre s'effectue en mesurant le volume d'eau employée et l'élévation de sa température. La détermination du volume d'eau s'effectue en laissant couler celle-ci, pendant toute la durée de l'expérience, dans un récipient jaugé.

Cette opération s'effectue soit au moyen d'un tuyau de caoutchouc qu'on introduit et qu'on ressort du récipient aux moments voulus, soit au moyen d'un robinet à trois voies, soit de toute autre façon appropriée. Il faut prendre garde que le tube fixé au déversoir ne soit pas trop long et ne présente pas de portion remontante ou horizontale, ce qui provoquerait un écoulement irrégulier de l'eau.

La détermination de la quantité d'eau peut être entachée d'erreur si le début et la fin de l'écoulement dans le récipient jaugé ne s'effectuent pas juste en temps voulu. L'erreur peut avoir lieu dans un seul de ces cas, ou dans les deux et alors s'ajouter ou se soustraire.

Si, par exemple, dans un essai de 10 minutes de durée l'on a commencé à mesurer l'eau une seconde trop tôt et fini une seconde trop tard, l'erreur est de $\frac{2}{600} = 0,33\ ^0/_0$. Mais c'est là une valeur maxima qu'on réduit beaucoup avec un peu d'habitude, surtout si c'est la même personne qui fait les deux manœuvres initiale et finale.

Quant à la pesée de l'eau on peut l'effectuer avec une précision telle que l'erreur qu'elle comporte devient négligeable vis-à-vis des autres erreurs du procédé.

La valeur en eau du calorimètre est sans influence sur la quantité de chaleur absorbée par le calorimètre, puisque cet appareil reste toujours dans le même état, la chaleur produite étant constamment enlevée par l'eau du calorimètre.

On peut régler dans de larges limites l'élévation de la température en réglant convenablement l'abduction de l'eau et du combustible. Il ne faut cependant pas dépasser 40°, car alors il se produit des variations assez fortes du thermomètre.

Le thermomètre est divisé en 1/10, ce qui permet d'apprécier le 1/1000, pour une différence de 20°, l'erreur probable est donc de 0,05 $^0/_0$. Les lectures se font, suivant la précision cherchée, toutes les 60, 30 ou 10 secondes.

4. Mesure de la quantité de combustible. — La mesure des combustibles liquides se fait par pesée et l'erreur de la détermination est alors très faible.

On détermine le volume des gaz combustibles au moyen d'appareils jaugés ou de compteurs ; il y a lieu, dans ce cas, de tenir compte des variations de température et de pression ainsi que de l'état hygroscopique.

La mesure de ce volume comporte tout d'abord la même erreur que pour l'eau, en ce qui concerne l'ouverture et la fermeture des robinets. Cette erreur peut être réduite, soit par le dispositif choisi, soit par l'emploi d'un volume gazeux suffisamment grand.

Les compteurs doivent être vérifiés chaque fois qu'on modifie leur position ou le volume d'eau qu'ils renferment. Il faut aussi tenir compte dans cette vérification de la vitesse d'écoulement du gaz, car la pression dans les diverses parties du compteur se modifie en même temps que cette vitesse.

J'ai effectué comme il suit, pour les déterminations exactes dont je parlerai plus loin, la vérification de mon compteur.

J'ai tout d'abord choisi un ballon d'un litre dont j'ai vérifié la capacité par pesée du poids d'eau qu'il renfermait. Le volume fut ainsi trouvé égal à 999,98 c. c.

Je faisais alors arriver le gaz du gazomètre dans le ballon à travers le compteur et un régulateur de pression. On répétait plusieurs fois l'opération avant de faire une mesure afin de saturer l'eau du compteur et du ballon. Pour la détermination même on répétait aussi plusieurs fois le remplissage du ballon afin de réduire les erreurs de lecture.

Le tableau V donne le résumé d'une expérience ainsi faite :

TABLEAU V

	Division du compteur (litres)	Différences des lectures au compteur (litres)	Température du compteur t_u	Température du ballon t_k	b (mm mercure)	β (mm. mercure)	Température de la chambre t^2
1	2	3	4	5	6	7	
12^{05} 09	1,00 1,99	0,09	16,9	16,0	743	28	17,0
11 14	1,99 3,03	1,04	16,9	16,2	»	»	17,0
16 18	3,03 4,07	1,04	17,2	16,3	»	»	»
19 21	4,07 5,06	0,99	17,3	16,3	»	»	»

Il en résulte que, pour un remplissage du ballon, le volume lu au compteur était de 1,015 litre. Mais on ne peut comparer directement ce chiffre à la capacité du ballon, il faut rapporter celle-ci aux conditions de température et de pression dans le compteur.

Or, on a :

$t_k = 16°,2$ et la pression partielle correspondante de la vapeur d'eau est $p = 13,718$
$t_u = 16°,9$ » » » $p_u' = 14,355$
$b = 743$ $\beta = 2.$
La pression partielle du gaz dans le ballon est donc . . . . $P_k = 731,282$
» » compteur est donc . . . . $P_u = 730,645$

Le volume du gaz sec contenu dans le ballon rapporté à l'état de celui du compteur est donc de :

$$V_x = \frac{T_u}{T_k} \frac{P_k}{P_u} v_k = 1,003 \text{ l.}$$

L'indication du compteur est donc de $v_u - v_x = 0,0127$ l., soit 1,27 % trop élevée, et cela pour une vitesse d'écoulement de 0,36 l. par minute. Une série d'essais, faites à diverses vitesses d'écoulement, donnèrent les résultats suivants : les indications du compteur étaient trop élevées de :

0,25 % pour une vitesse d'écoulement de 3,8 litres par minute
0,30 » » » 5,2 » »
0,33 » » » 5,6 » »

L'eau de condensation formée dans le calorimètre s'écoule contre ses parois et peut être recueillie par le petit tube 35 (*fig.* 1). Cette quantité d'eau sert à la détermination de la chaleur de combustion minima, pour obtenir des valeurs exactes il faut, bien entendu, tenir compte de l'état hygrométrique des gaz qui entrent et qui sortent du calorimètre.

Un essai de courte durée ne permet évidemment pas de déterminer exactement le volume de cette eau, parce qu'il faut que les parois soient complètement mouillées avant que son écoulement soit régulier. Mais en raison du fonctionnement continu du calorimètre, on peut augmenter cette durée assez pour réduire suffisamment en % l'erreur sur l'eau de condensation. En brûlant 200 litres de gaz d'éclairage en 1/2 heure, on obtient 200 grammes d'eau ; une erreur de 1 gramme (0,5 %) cause une erreur de

$$\frac{0,001 \times 600}{0,2 \times 4400} = 0,068 \text{ %}$$

sur la chaleur de combustion.

5. Perturbations. — S'il se produisait un échauffement non uniforme de l'eau, du fait du refroidis-

sement ou de l'échauffement exagéré d'un des tubes, cette perturbation cesserait d'elle-même parce qu'alors, en raison de la variation de densité, le débit gazeux, dans le tube considéré, augmenterait ou diminuerait.

Les variations de température de l'eau qui entre dans le calorimètre ne se font sentir à la sortie qu'au bout du temps nécessaire à l'écoulement d'un volume égal à la capacité du calorimètre. Il faut donc lire la température plus élevée au temps correspondant après la température initiale.

De même les variations de débit du combustible ne sont pas sensibles aussitôt au thermomètre.

Les variations de longueur de la flamme modifient l'état du calorimètre, elles sont donc à éviter pendant les mesures.

Le maniement du calorimètre de Junkers est très simple, comme on le sait : On laisse couler l'eau à travers l'appareil, puis on introduit le brûleur allumé ; on règle alors l'élévation de température en modifiant les débits de l'eau et du combustible ainsi que l'excès d'air. Au bout de 3 à 5 minutes l'état stationnaire est atteint.

Au passage de l'aiguille du compteur devant une division on dirige alors l'eau qui sort du calorimètre dans le récipient jaugé et l'on commence les lectures aux thermomètres. Après le laps de temps voulu on interrompt l'écoulement de l'eau dans le récipient jaugé ; ce laps de temps peut varier de 2 à 20 minutes suivant l'exactitude à atteindre.

En raison de cette simplicité de maniement et du faible pourcentage des erreurs méthodiques qu'on peut négliger presque toujours pour les mesures industrielles et souvent pour les mesures scientifiques, le calorimètre de Junkers nous paraît l'appareil le plus parfait parmi ceux qui existent actuellement.

B. — Détermination de la chaleur de combustion de l'hydrogène au moyen du calorimètre de Junkers.

En raison des résultats obtenus dans la première partie de ce travail, je me suis proposé d'essayer l'emploi du calorimètre de Junkers également dans des déterminations de précision.

J'ai donc déterminé la chaleur de combustion de l'hydrogène en tenant compte de toutes les corrections pour comparer mes résultats avec ceux fournis par d'autres méthodes.

Dans ce but, j'ai employé de l'hydrogène électrique renfermant 1,00 $^0/_0$ d'oxygène et 99,00 $^0/_0$ d'hydrogène. L'hydrogène était dirigé dans un gazomètre de 500 litres de capacité où on le laissait séjourner 12-20 heures pour qu'il se sature d'humidité. Puis le gaz traversait un compteur dont la température était 0°,5 à 1° plus basse afin de maintenir sûrement la saturation, de là, à travers un régulateur de pression le gaz passait dans le calorimètre. Toutes les canalisations étaient en plomb épais et avaient été essayées au point de vue de leur étanchéité et tous les liquides étaient saturés d'hydrogène.

Les thermomètres employés avaient été comparés avec un thermomètre vérifié par la *Physikalisch-Technische Reichanstalt* de Berlin. Les compteurs avaient été vérifiés comme il a été indiqué ci-dessus.

On a effectué six déterminations de la chaleur de combustion de l'hydrogène :

1° Essais 1 et 2 : en brûlant le gaz dans un bec d'Argand ; on fit l'analyse des produits de la combustion ;

2° Essais 3 et 4 : en brûlant l'hydrogène au moyen d'oxygène dans un brûleur à gaz tonnant et en empêchant tout accès d'air ;

3° Essais 5 et 6 : en brûlant l'hydrogène dans un bec Argand et en mesurant et analysant les gaz de la combustion recueillis dans un gazomètre.

Les tableaux VI, VII, VIII et IX résument les résultats obtenus :

t_k = température d'entrée de l'eau de refrigération ;
t_w = » de sortie » »
t_a = » des gaz à la sortie du calorimètre ;
t_{uH} = » de l'hydrogène dans le compteur ;
t_g = » » » gazomètre ;
t_{uO} = » de l'oxygène dans le compteur ;
t_{t2} = » du thermomètre sec } du psychromètre ;
t_f = » » humide } du psychromètre ;
b = pression barométrique ;
β_H = excès de pression de l'hydrogène ;
β_O = » » l'oxygène ;
p'_{uH} = tension de vapeur d'eau dans l'hydrogène à t_{uH} ;
p'_{uO} = » » » » l'oxigène à t_{uO} ;
W'_u = poids de la vapeur d'eau saturée dans 1 mètre cube de gaz à t_u.

Les valeurs obtenues par les physiciens ne sont pas directement comparables à celles-ci. Elles sont obtenues les unes sous pression constante, les autres sous volume constant et la chaleur spécifique admise pour l'eau n'est pas toujours la même.

Les résultats de Thomsen (*Pogg. Ann.*, CXLVIII, 368) sont ceux qui se prêtent le mieux à la comparaison ; ils ont été obtenus par combustion dans une chambre ouverte et sont la moyenne de nombreuses expériences. De la valeur moyenne des expériences de Thomsen, von Thann (*Wiedem. Ann.*, **1881**, p. 417) a déduit que la chaleur de combustion de 1 kilogramme d'hydrogène à 0° dans l'oxygène à 0° pour produire de l'eau liquide à 0° fournit 34217,5 cal. Dans ce calcul la chaleur spécifique de l'eau entre 16° et 20° est prise égale à l'unité.

Ni Thomsen, ni von Thann n'ont réduit au vide le poids de l'eau calorimétrique, correction qui élèverait de 0,12 % la valeur obtenue. J'ai procédé de même pour avoir une valeur directement comparable. La moyenne de mes six déterminations est de 34241 calories, la chaleur spécifique de l'eau à 17°,5 étant prise égale à l'unité.

TABLEAU VI

Température et pressions

N°	t_k	t_w	t_{uH}	β_H	p'_H	t_{uO}	β_O	p'_O	t_a	t_r	b	Erreur du compteur
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	11,722	19,393	15,50	1,91	13,086	—	—	—	13,60	15,30	746,1	+ 0,99 %
2	11,683	19,389	15,40	1,84	13,003	—	—	—	13,60	15,30	»	
3	11,610	27,510	16,00	1,70	13,553	16,50	0,81	13,946	21,37	16,50	728,3	+ 1,60 »
4	11,595	27,400	16,15	1,70	13,640	16,60	0,81	14,035	21,56	16,60	»	
5	11,618	23,678	16,70	1,70	14,124	—	—	—	14,20	16,90	»	+ 1,52 »
6	11,452	23,397	16,75	1,70	14,169	—	—	—	13,70	16,90	»	

TABLEAU VII

Quantité d'eau apportées et enlevées (par mètre cube d'hydrogène a 0° et 760 millimètres)

Numéro	Eau apportée				Eau enlevée			Excès d'eau de condensation		Influence sur la chaleur de combustion %
	Eau formée (theor.) (kgr)	Teneur en eau: de l'hydrogène (kgr)	Teneur en eau: de l'air ou de l'oxygène (kgr)	Total (2+3+4) (kgr)	Eau de condensation (kgr)	Teneur des gaz sortants (kgr)	Total (6+7) (kgr)	kgr (5—8) (kgr)	% de l'eau (théor.) (9:2)	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1, 2	0,806004	0,014488	0,036730	0,857222	0,804160	0,062440	0,86660	+0,00938	+1,17	−0,185 %
3, 4	0,806004	0,015480	0,010280	0,831764	0,842600	0,001776	0,844376	+0,012612	+1,56	−0,25 »
5, 6	0,806004	0,016220	0,051175	0,873399	0,815980	0,056290	0,872270	−0,00113	−0,14	+0,02 »

TABLEAU VIII

Quantités de chaleur apportées et enlevées au calorimètre (non compris la quantité enlevée par l'eau calorimétrique (rapportées a 1 mètre cube d'hydrogène a 0° et 760 millimètres)

Numéro	Hydrogène				Air ou oxygène				Gaz produits				Eau condensée (Cal.)	Rayonnement (Cal.)	Chaleur totale		Excès de chaleur apportée	
	Quantité, mètres cubes	Capacité thermique: du gaz sec (Cal.)	Capacité thermique: de la vapeur d'eau (Cal.)	Température de saturation	Quantité mètres cubes	Capacité thermique: du gaz sec (Cal.)	Capacité thermique: de la vapeur d'eau (Cal.)	Température de saturation	Quantité mètres cubes	Capacité thermique: du gaz sec (Cal.)	Capacité thermique: de la vapeur d'eau (Cal.)	Température de saturation			apportée (Cal.)	enlevée (Cal.)	(Cal.)	% de la chaleur de combustion
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
1	1	4,73	6,21	15,45	5,983	27,47	3,43	2,25	5,483	22,90	21,35	11,70	10,85	0,44	41,84	55,54	−13,70	−0,45
2	1																	
3	1	4,88	6,16	16,10	0,6526	3,35	5,00	16,55	0,1526	1,02	0,57	11,60	13,90	7,23	19,39	22,72	− 3,33	−0,108
4	1																	
5	1	5,10	6,36	16,70	5,67	29,40	17,50	9,8	5,17	22,50	19,51	11,60	10,20	1,68	58,36	53,89	+ 4,47	+0,145
6	1	5,10	6,36	16,71	5,15	26,70	15,84	9,8	4,65	19,60	17,55	11,45	10,20	1,68	54,04	49,03	+ 5,01	+0,163

TABLEAU IX

Numéros	Chaleur de constructton de 1 kilogramme (H^2 à 0° calories)	Chaleur spécial de l'eau prise égale à 1 à la température de
1	31 290	15,5
2	34 284	15,5
3	34 278	19,5
4	34 272	19,5
5	34 257	17,5
6	34 067	16,5
Moyenne	34 241	17,5

Thomsen ayant pris la chaleur spécifique de l'eau à 18° égale à l'unité, nos chiffres doivent être directement comparables. La différence de 0°,5 élèverait les miens de 1 calorie d'après Regnault et de 5 calories d'après Baumgartner.

En négligeant cette correction on constate que mon résultat est plus élevé que celui de Thomsen de 23,5 cal., soit de 0,069 %.

Ces résultats prouvent bien que le calorimètre de Junkers est approprié aux recherches de précision. Signalons aussi l'extrême faiblesse de la correction totale à apporter au résultat brut (Cf. tableau VIII, colonne 19), elle a atteint la valeur de 0,45 % un jour où l'air du laboratoire était excessivement sec.

C. — Application du calorimètre de Junkers aux gaz pauvres.

Nous avons cherché aussi à étendre la sphère des applications du calorimètre de Junkers. Jusqu'ici on ne l'a guère employé que pour déterminer le pouvoir calorifique des gaz qui brûlent sans difficulté dans le bec Bunsen ou celui des combustibles facilement volatils.

Actuellement on tend de plus en plus à utiliser les gaz pauvres qu'on produit à bas prix dans les générateurs ou même les hauts fourneaux et comme il n'est pas impossible qu'on arrive à se servir de gaz plus pauvres encore, il serait bon de pouvoir déterminer facilement et exactement le pouvoir calorifique de ces combustibles.

Mais la difficulté, c'est que les gaz à moins de 900 calories par mètre cube ne brûlent pas dans les brûleurs ordinaires ou n'y brûlent que si leur vitesse d'écoulement est très faible.

Je me suis donc efforcé de déterminer les conditions dans lesquelles on peut assurer l'inflammation et la combustion de ces gaz dans le calorimètre.

La raison de leur faible combustibilité c'est l'éloignement les unes des autres des molécules combustibles qui sont ainsi entourées d'une zone de gaz indifférente dont la faible conductibilité empêche la transmission d'une quantité de chaleur des molécules en combustion aux molécules à brûler, suffisante pour porter ces dernières à leur température d'inflammation. Cet inconvénient est encore augmenté du fait de l'air froid en excès qui vient se mélanger à la flamme.

Divers moyens existent pour remédier à cet éloignement des molécules combustibles.Il convient donc de rechercher celui qui est le plus approprié.

On peut tout d'abord ajouter un gaz combustible de capacité calorifique élevée. Cette méthode présente l'inconvénient qu'une erreur faible sur les proportions du mélange conduit à une erreur forte sur le pouvoir calorifique cherché. Si l'on brûle, par exemple, un mélange de 2 mètres cubes de gaz à 700 calories avec 1 mètre cube de gaz d'éclairage à 5 000 calories, une erreur de 1 % sur la proportion de ce dernier entraînera une erreur de 3,6 % sur le pouvoir calorifique cherché. Outre l'augmentation des opérations accessoires, on introduit donc dans la méthode une importante cause d'erreur.

On peut aussi élever la température du mélange d'air et de gaz *avant* la combustion, soit au moyen d'une source de chaleur étrangère et de puissance connue, soit au moyen de la chaleur de combustion fournie par la flamme même que l'on mesure. Pour étudier cette possibilité j'ai employé un tube de nickel aplati et recourbé en spirale de 1 × 25 millimètres de section et d'environ 200 centimètres carrés de surface; on y dirigeait de l'air, on chauffait le tube et on mesurait la température à la sortie. Or, en portant le tube au rouge vif, je n'ai pu obtenir de l'air à plus de 400°. Et, même en prenant beaucoup de précautions contre le rayonnement, il fallait une source de chaleur intense. Le procédé aurait donc de nombreux inconvénients au point de vue des déterminations calorimétriques.

L'échauffement de la spirale par la flamme même du gaz à étudier n'est pas suffisant en raison de la faible conductibilité thermique de ces produits.

On obtient un chauffage préliminaire meilleur en supprimant l'emploi de toute paroi intermédiaire. J'ai atteint ce but avec un tube recourbé s'ouvrant vers le bas et servant de brûleur. En fait, on y pouvait brûler un gaz d'éclairage amené à 900 calories par addition d'acide carbonique, alors qu'en retournant le tube, ouverture en haut, la flamme s'éteignait. Mais la flamme est néanmoins si sensible au moindre courant d'air que j'ai renoncé à ce procédé.

On peut enfin réduire la quantité des gaz indifférents qui interviennent dans la combustion en substituant à l'air de l'oxygène pur. L'essai que j'ai fait avec un brûleur à gaz tonnant sur un gaz d'éclairage mélangé à de l'acide carbonique de façon à donner 670 calories m'a montré que la combustion s'effectuait d'une façon certaine. Il fallait, au minimum, 0,62 m. c. d'oxygène par mètre cube de gaz.

Pour voir si la combustion était complète, on étudia au calorimètre un gaz artificiel de composition connue. Et le résultat coïncida suffisamment exactement avec la valeur théorique.

Ces essais montrent qu'on peut étudier au calorimètre des gaz ne donnant pas plus de 670 calories, à condition de les brûler à l'oxygène pur dans un brûleur à gaz tonnant. Cette limite est largement suffisante, les gaz des hauts fourneaux donnant en moyenne 800-1000 calories.

D. — Application du calorimètre de Junkers aux combustibles liquides.

Tandis qu'on déterminait depuis longtemps, au moyen de cet appareil, le pouvoir calorifique des combustibles très volatils, les méthodes préconisées ne s'appliquaient pas aux huiles lourdes.

Pour en instituer une convenable, il fallait procéder des propriétés des combustibles à étudier. Techniquement, en dehors de l'alcool on emploie surtout les huiles minérales lourdes et leurs produits de distillation ; leurs prix relativement peu élevés permettent, en effet, leur application au chauffage et à la production de force. Ces huiles brutes sont un mélange de produits de points d'ébullition et de poids spécifiques très différents. Les portions fractionnées elles-mêmes présentent le même caractère. Si, pour les huiles et essences coûteuses les limites dans lesquelles sont compris, soit le point d'ébullition, soit le poids spécifique, sont relativement étroites, il n'en est plus de même pour les huiles lourdes ou les produits à bas prix comme des huiles pour moteurs.

Il faut donc, lorsqu'on effectue la combustion de ces huiles, prendre garde que le brûleur en consomme toujours le même poids par unité de temps, afin que les parties les plus volatiles ne brûlent pas les premières.

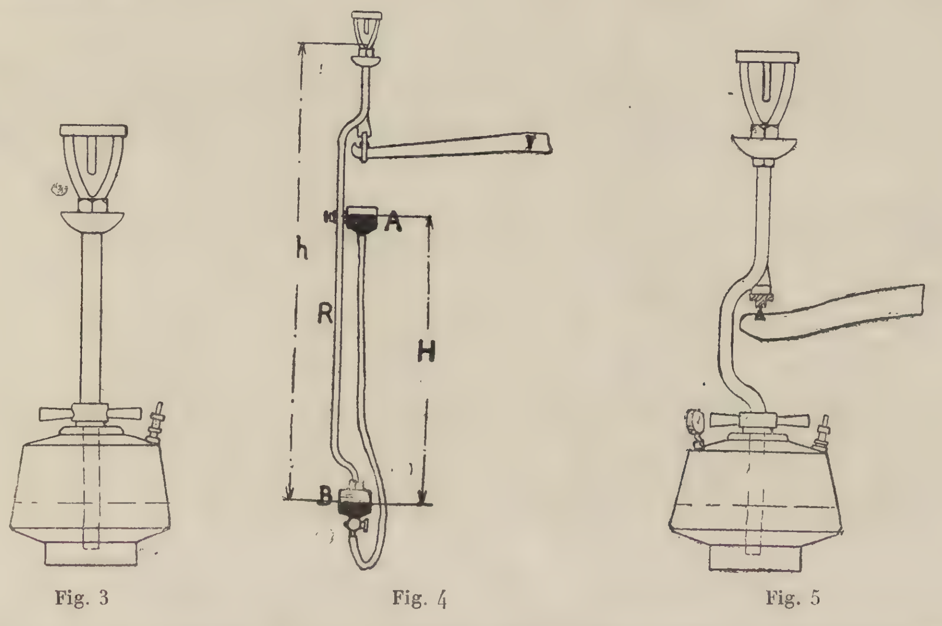


Fig. 3 Fig. 4 Fig. 5

Le brûleur à mèche ordinaire, tel qu'il fonctionne dans la lampe à pétrole, n'offre aucune garantie pour l'aspiration régulière du mélange huileux. Je l'ai donc modifié comme il suit. J'ai réduit la grandeur du récipient à celle du prolongement du cylindre porte-mèche en raccourcissant celle-ci. La mèche même aspire le liquide par un trou très étroit. Mais la faible hauteur d'aspiration provoquait un appel d'huile trop considérable et noyait le brûleur. En outre, l'emploi d'une mèche, d'assez fortes dimensions comme le nécessite la détermination du pouvoir calorifique, présente d'autres inconvénients. Les brûleurs à mèche, notamment avec les combustibles difficiles à brûler, nécessitent un fort appel d'air pour : 1° refroidir suffisamment les particules inférieures fortement échauffées par conductibilité ; 2° apporter à la combustion une quantité d'oxygène suffisante pour que, grâce à la rapidité de la réaction l'huile qui monte dans la mèche soit rapidement volatilisée.

C'est surtout important pour les huiles lourdes qui ont besoin d'une haute température pour se vaporiser. Pour celles-ci on n'obtient le courant d'air suffisant qu'au moyen d'un tube enveloppe très long (plus de 1 mètre). Dans le calorimètre l'insuffisance de l'appel d'air fait que la flamme des huiles légères charbonne et que celle des huiles lourdes s'éteint.

On peut amener dans le calorimètre l'air en quantité suffisante :

1° Soit en aspirant artificiellement les produits de la combustion ;

2° Soit en insufflant de l'air au moyen d'un chalumeau.

Dans ces deux cas l'inconvénient que présente le brûleur à mèche d'aspirer trop d'huile subsiste.

Mais on peut aussi apporter une quantité d'air suffisante au combustible par entraînement mécanique en faisant sortir d'une buse l'huile vaporisée par sa propre combustion. Pour cela il est nécessaire d'employer une pression afin de donner à la vapeur une vitesse suffisante. Avec les brûleurs actuels pour huiles légères cette pression est créée, en même temps que se fait la vaporisation de la façon suivante : Une chambre voisine est séparée du récipient par une mèche, dans cette chambre le liquide est chauffé par la combustion de la vapeur qui se forme.

Mais pour éviter l'apport inégal des composants légers et lourds de l'huile tel qu'il se produit par aspiration libre de la mèche, j'ai séparé celle-ci du récipient par une canalisation étroite et surélevé le récipient même de façon que la mèche n'agisse plus que pour répartir l'huile. Dès lors, il n'est plus nécessaire que le récipient soit fermé.

Mais avec un récipient ouvert il se produit souvent, par suite de l'inégalité de l'évaporation, des dif-

férences de pression qui éteignent la flamme. Il faut donc employer une pression plus élevée ; cela est, en tous cas, nécessaire avec les huiles lourdes pour donner à leur vapeur une vitesse corrélative avec l'entraînement d'air nécessaire.

Le « brûleur Primus » (*fig.* 3) étant très employé pour nombre de combustibles liquides je me suis proposé d'employer un dispositif analogue et de mesurer la pression et le diamètre de la buse nécessaires pour la bonne combustion des diverses huiles. Ce dispositif (*fig.* 4) peut être suspendu à une balance et toutes les parties sont disposées sur un même axe pour éviter tout changement du centre de gravité. Le récipient à mercure A est relié par un tube en caoutchouc épais à la partie inférieure B du récipient à huile. La pression à l'ouverture de la buse est donc $H - \frac{h \cdot d}{13,6}$ millimètre de mercure (d étant la densité de l'huile). On peut modifier la hauteur H en faisant varier la position de récipient A le long du tube B.

Le tableau X indique les résultats obtenus avec cet appareil. Une fois le diamètre de la buse et la pression voulus établis, on contrôlait l'uniformité de la combustion en déterminant le poids spécifique du liquide après qu'on en avait brûlé au moins la moitié. Pour les pétroles II et III on a aussi contrôlé le point d'ébullition du résidu.

Nom du combustible	Point d'ébullition (Degré C)	Poids spécifique avant	Poids spécifique après	Diamètre de la buse (mm)	Pression (mm. mercure)	Durée de combustion de 10 gr. de liquide (Min. Sec.)
Gazoline légère	13	< 0,650				
Gazoline lourde	30	0,660	0,660	0,3	820	
Benzine	60 — 74	0,697	0,697	0,3	450	6
Combustible intermédiaire intermédiaire entre le pétrole et la benzine	140	0,757	0,7575	0,3	190	7 50
Pétrole	196	0,791	0,791	0,3	100	9 15
Pétrole II { avant / après	175 / 177	0,792	0,7925	0,3	110	10
Pétrole III { avant / après	160 / 163	0,800	0,800	0,3	450	5 30
Huile lourde I	323	0,851	0,851	0,3	110	8 30
Huile lourde II { avant / après	393 / 393	0,875	0,875	0,3	120	7 30
Huile lourde III	413	0,904	0,904	0,3	130	7 20
Alcool		0,835	0,835	0,3	60	3 20

On voit que la condition d'une uniformité absolue de combustion est bien remplie. Même pour le pétrole III on n'a observé qu'une variation de 3° dans le point d'ébullition alors que par évaporation libre il bouillait entre 160° et 293°.

On voit qu'on peut brûler presque toutes les huiles de point d'ébullition compris entre 30° et 413° et de densité comprise entre 0,66 et 0,904 avec une seule et même buse.

Pour l'alcool, combustible à faible pouvoir calorifique, il faut une buse de diamètre plus grand parce que, pour un débit plus faible, la flamme ne fournit pas assez de chaleur pour volatiliser le liquide.

J'ai adopté le dispositif suivant pour déterminer le poids du combustible en expérience consommé. Tout le brûleur, avec son récipient, est suspendu au moyen de couteaux au fléau d'une balance (*fig.* 5)

Le récipient est muni d'un manomètre ; quant à la pression, on la provoque par compression d'air au moyen d'une petite pompe.

La grandeur du récipient assure une constance suffisante de la pression pendant la durée d'une mesure. Ce n'est, en général, qu'après plusieurs expériences qu'il faut récomprimer de l'air.

Par ce procédé on peut ainsi déterminer le pouvoir calorifique de presque tous les combustibles liquides au moyen du calorimètre de Junkers.

L'application de l'acétylène et de l'oxygène à la soudure du fer et de l'acier.

Par **M. S. Traubel.**

(*Journal fur Gasbeleuchtung und Wasserversorgung*, XLVIII, p. 1069.)

Tout le monde connaît l'emploi du chalumeau oxy-hydrique pour la soudure autogène des métaux, mais, dans ce but, le mélange d'acétylène et d'oxygène présente de grands avantages sur tous les autres procédés, au double point de vue de l'exécution du travail et de l'économie.

Le coût de la soudure à l'acétylène et à l'oxygène n'atteint que le 1/3 du coût des autres procédés et la soudure n'est jamais ni attaquée, ni brûlée. Bien qu'on ait fait beaucoup d'essais jusqu'ici pour employer d'autres brûleurs, on se servait surtout d'acétylène comprimé à haute pression. Le système Fouché, dont je veux parler, présente l'avantage d'utiliser de l'acétylène pour ainsi dire non comprimé, c'est-à-dire sous la pression que donne n'importe quel générateur, soit environ 20 centimètres d'eau. La construction du brûleur Fouché prévenant tout retour de flamme assure une sécurité parfaite. De plus le maniement du chalumeau ne nécessite pas une grande expérience.

Je donnerai quelques chiffres pour démontrer la supériorité de l'emploi de l'acétylène.

1 mètre cube d'acétylène pèse 1,165 kil. renferme 92,3 °/₀ de charbon et dégage, par sa combustion, 12 900 calories, soit 11 100 calories par kilogramme. Au moment de sa combustion, l'acétylène se décompose en carbone et hydrogène, développant ainsi 2 600 calories.

Théoriquement, il faut 2 1/2 vol. d'oxygène pour brûler 1 volume d'acétylène. Pratiquement on laisse un excès d'acétylène et l'on n'emploie que 1,7 vol. d'oxygène. La flamme ainsi obtenue présente en son milieu une petite zone sphérique bleue et la température de son dard atteint 3 000° ; la zone extérieure de la flamme est réductrice et préserve la soudure de toute oxydation.

1 kilogr. d'hydrogène dégage, par sa combustion, 28 800 cal., mais 1 mètre cube de ce gaz ne pèse que 89,6 gr. et la combustion de ce volume ne fournit que 2580 calories contre 12900 pour l'acétylène.

Théoriquement, il faut employer 1 volume d'oxygène pour 2 volumes d'hydrogène. L'eau qui se forme dans la combustion se réduit au contact du fer chauffé au rouge et l'oxyde. Pour éviter cette oxydation on emploie, en pratique, 1 volume d'oxygène pour 4 volumes d'hydrogène. De ces chiffres il résulte que 1 mètre cube du mélange d'acétylène et d'hydrogène dégage 5375 calories et 1 mètre cube du mélange oxyhydrique 2072 calories, soit une quantité de chaleur bien inférieure.

En outre, la flamme d'hydrogène est large et la chaleur s'y répartit, la flamme d'acétylène est un dard à l'extrémité duquel la température est excessivement élevée. La chaleur de la seconde se transmet donc aussitôt à l'endroit à chauffer, tandis que la chaleur de la première disparaît beaucoup par rayonnement en raison de ses dimensions.

Une installation de soudure autogène nécessite :

1) Un générateur d'acétylène fonctionnant à la pression ordinaire ;
2) Une bonbonne d'oxygène avec robinet à réduction de pression ;
3) Une soupape à eau et quatre brûleurs appropriés aux dimensions des pièces à souder.

Le robinet de réduction est combiné de telle sorte que l'ouvrier l'ouvre jusqu'à ce que le manomètre indique la division correspondante au numéro du brûleur.

La soupape à eau, installée le plus près possible des brûleurs, empêche tout retour de flamme dans la canalisation, même si le brûleur venait à se boucher.

Nous allons maintenant établir quelques prix comparatifs de soudure en nous appuyant sur les bases suivantes :

Prix net de 1 000 litres d'hydrogène	1,25 mark
» » » » d'acétylène.	1,00 »
» » » » d'oxygène	4,00 »

TÔLE DE 1 MILLIMÈTRE

Brûleur N° 3		Chalumeau oxy-hydrique	
Acétylène 75 litres	0,075 mark	Hydrogène 500 litres	0,625 mark
Oxygène 135 »	0,54 »	Oxygène 130 »	0,25 »
	0,615 mark		1,145 mark
Par heure	12 mètres	Par heure	10 mètres

Frais par mètre de soudure . . . . . . 0,05 mark contre 0,115 mark

TÔLE DE 2 MILLIMÈTRES

Brûleur N° 4		Chalumeau oxy-hydrique	
Acétylène 145 litres	0,135 mark	Hydrogène 750 litres	0,94 mark
Oxygène 230 »	0,920 »	Oxygène 180 »	0,72 »
	1,055 mark		1,66 mark
Par heure	8 mètres	Par heure	6 mètres

Coût par mètre de soudure. . . . . 0,132 mark contre 0,28 mark

TÔLE DE 8 MILLIMÈTRES

Brûleur N° 5		Chalumeau oxy-hydrique	
Acétylène 210 litres	0,21 mark	Hydrogène 1000 litres. . . .	1,25 mark
Oxygène 360 »	1,44 »	Oxygène 250 »	1,00 »
	1,65 mark		2,25 mark
Par heure	6 mètres	Par heure	4 mètres

Coût par mètre de soudure . . . . . . 0,275 mark contre 0,562 mark

Tôle	5 millimètres		7 millimètres		9 millimètres	
Brûleur N°	6		7		8	
Acétylène	300 litres .	0,30 mark	450 litres .	0,45 mark	650 litres .	0,65 mark
Oxygène	510 » .	2,04 »	770 » .	3,08 »	1100 » .	4,40 »
		2,34 mark		3,53 mark		5,05 mark
Mètres par heure. . . .	5		4		3	
Coût par mètre	0,468 mark		0,882 mark		1,68 mark	

Pour les tôles de 5 millimètres déjà on ne peut plus employer le chalumeau oxyhydrique, la température étant trop élevée.

Avec l'acétylène et pour les tôles de plus de 8 millimètres d'épaisseur, il est bon de réchauffer, au préalable, soit les toles, soit les endroits à souder, de la façon habituelle ; on diminuera ainsi les frais de 50 °/₀. Il est bon aussi, lorsqu'on le peut, de marteler un peu la soudure.

Je tiens à faire remarquer que, presque inconnu en Allemagne, ce procédé est employé depuis des années en France et en Belgique. C'est, du reste, en France qu'il a pris naissance. C'est ainsi qu'en Belgique on a installé 700 appareils en une année et que, après essais, la Société du chemin de fer du Midi en a commandé en moins de six mois plus de 75.

VARIA

Méthode nouvelle pour le dosage de l'acétone

Par **M. J.-F.-M. Auld**

(*Journal of the Society of Chemical Industry*, XXV, p. 100.)

Les méthodes employées actuellement pour doser l'acétone, méthodes basées sur la transformation de l'acétone en iodoforme, ne donnent pas des résultats satisfaisants. L'iodoforme formé est purifié par extraction à l'éther et pesé ensuite, dans la méthode généralement attribué à Krämer, ou bien on évalue titrimétriquement, par l'hyposulfite de sodium, en présence d'amidon, l'excès d'iode. Une troisième méthode, imaginée par Squibb et perfectionnée par Kebler, donne des résultats satisfaisants, mais ne nécessitant pas moins de cinq solutions spéciales, elle est très peu commode.

L'emploi de l'iodoforme dans les opérations quantitatives n'est pas sans présenter de nombreux inconvénients, notamment dans la méthode ancienne et généralement suivie, d'après laquelle il est pesé tel quel. L'iodoforme est très volatil, et même a la température ordinaire, on a des pertes par évaporation ; d'autre part, il est décomposé, jusqu'à un certain degré, pour l'oxygène atmosphérique, au contact de la lumière solaire, avec formation d'iode, d'anhydride carbonique et d'eau. On peut constater fréquemment cette décomposition en dosant l'acétone par la méthode pondérale, en ce sens que le résidu d'évaporation de la solution éthérée présente très souvent une teinte brune manifeste.

La méthode nouvelle est une méthode titrimétrique, basée sur la formation de bromoforme et l'hydrolyse de ce dernier par la potasse alcoolique.

L'hydrolyse est généralement représentée par l'équation :

$$CHBr^3 + 3KOH + C^2H^5OH = CO + C^2H^4 + 3KBr + 3H^2O$$

mais il est plus probable qu'elle a lieu d'après le schéma :

$$3CHBr^3 + 9KOH + C^2H^5OH = 3CO + C^2H^4 + 9KBr + 7H^2O$$

car il a été prouvé par Hermann et Long qu'il y a mise en liberté de trois volumes d'oxyde de carbone pour un volume d'éthylène.

Le bromure de potassium est dosé au moyen d'une solution titrée de nitrate d'argent.

Plusieurs facteurs plaident en faveur du bromoforme. C'est un corps qui se forme très facilement par l'action du brome et de la potasse sur l'acétone, et, bien que très volatil dans un courant de vapeur, il n'est pas sujet à des pertes par évaporation spontanée à la température ordinaire. D'autre part, son poids moléculaire élevé et sa forte teneur en brome permettent d'obtenir des résultats exacts, attendu que 58 grammes d'acétone donnent naissance à 357 grammes de bromure de potassium.

Le mode opératoire de cette méthode nouvelle est le suivant. A la solution à analyser, on prélève une portion déterminée, contenant 0,1-0,2 gr. d'acétone, et on la laisse couler dans un ballon à fond rond de 500 centimètres cubes, on y ajoute un peu d'eau et on traite par 20-30 centimètres cubes de solution de potasse à 10 %. On relie le ballon à un long réfrigérant et, en outre, on le munit d'un entonnoir à robinet contenant une solution de brome dans le bromure de potassium (200 grammes de bromure et 250 grammes de bromure de potassium dans un litre d'eau). On fait tomber la solution bromée dans le mélange, jusqu'à ce que celui-ci prenne une légère teinte jaune, après quoi on chauffe au bain-marie, à 70° environ, pendant une demi-heure. On ajoute alors de nouveau la solution bromée, goutte à goutte, jusqu'à légère teinte jaune permanente et, le cas échéant, on neutralise un excès de brome en chauffant 1 ou 2 minutes, en présence d'un peu plus de potasse caustique. On distille le mélange, jusqu'à ce que le distillat soit exempt de bromoforme et on ajoute de l'eau dans le ballon, si c'est nécessaire. Après avoir lavé le réfrigérant avec un peu d'alcool, pour enlever les traces de bromoforme qui auraient pu se condenser, on réunit le distillat et les eaux de lavage, on ajoute 50 centimètres cubes d'alcool et une quantité, suffisante de potasse caustique solide pour avoir sensiblement une solution à 10 %. Le mélange est alors chauffé au bain-marie, au réfrigérant à reflux, jusqu'à ce que le bromoforme soit complètement décomposé, ce qui exige environ trois quarts d'heure à une heure. On laisse refroidir, on concentre, s'il y a lieu, et on neutralise vigoureusement avec de l'acide nitrique dilué, après quoi on ajoute de l'eau, de manière à avoir 500 centimètres cubes de liquide, et dans une portion aliquote, on dose le bromure par le nitrate d'argent déci-normal, en présence de chromate de potassium comme indicateur. 240 parties de brome correspondant à 58 parties d'acétone.

Une analyse complète par cette méthode peut être faite en 1 1/2-2 heures. Pour appliquer la méthode décrite au dosage de l'acétone dans l'esprit de bois, on doit diluer ce dernier de dix volumes d'eau et on prélève pour le dosage 5 centimètres cubes de solution diluée.

Il est absolument nécessaire d'employer du brome pur, parce que le brome brut renferme souvent du bromoformre.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 4 novembre. — Etude comparative des phénols comme agents de parthénogenèse. Note de MM. Yves Delage et P. de Beauchamp.

Il semble que l'action des phénols sur la parthénogenèse est une fonction de la position de deux oxhydryles en méta ; l'activité des phénols n'est nullement proportionnelle à leur affinité pour l'oxygène.

— Contribution à la thérapeutique des trypanosomiases. Note de MM. A. Laveran et A. Thiroux.

Il paraît ressortir de cette note que dans le traitement des trypanosomiases il y a avantage à associer deux préparations arsenicales telle que l'atoxyl et le trisulfure d'arsenic.

— Sur le sucre du plasma sanguin. Note de MM. R. Lépine et Boulud.

La conclusion de cette note est que le dosage du sucre du sang ne donne qu'une approximation assez lointaine sur la proportion de sucre apportée aux tissus.

— M. J. René Benoit fait hommage à l'Académie du tome XIII des *Travaux et Mémoires* du bureau international des poids et mesures.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance, le tome I (1er fascicule) de la *Flore générale de l'Indo-Chine*, publiée sous la direction de M. Lecomte.

— M. Luc Picart, directeur de l'Observatoire de Bordeaux, présente le tome II du *Catalogue photographique* de l'Observatoire de Bordeaux.

— Observations du soleil faites à l'Observatoire de Lyon, pendant le deuxième trimestre de 1907. Note de M. J. Guillaume.

— Sur les surfaces hyperelliptiques. Note de M. G. Bagnera et M. de Franchis.

— Sur les fonctions adjointes de M. Buhl. Note de M. C. Popovici.

— Sur quelques propriétés des équations intégrales. Note de M. E. Goursat.

— Libre parcours et nombre des électrons dans les métaux. Note de M. L. Bloch.

— Influence de la pression sur les spectres d'absorption des vapeurs. Note de M. A. Dufour.

— Un nouvel élément, le lutécium, résultant du dédoublement de l'ytterbium de Marignac. Note de M. C. Urbain.

Après une série de fractionnements du nitrate d'ytterbine dans l'acide nitrique à 1,3 de densité, M. Urbain est arrivé à des fractions qui pouvaient être considérées comme de l'ytterbium pur. Elles ont été transformées en sulfates et analysées.

Loin d'être constants, les poids atomiques ont varié en croissant progressivement depuis 169.9 pour la fraction 17, jusqu'à 173,8 pour la dernière fraction n° 31. Une variation aussi considérable suffirait pour établir la complexité de l'ytterbium actuel. Le thorium a été recherché dans les queues de fractionnements. On n'a pu trouver que des quantités infinitésimales de thorium (1/20 000 de thorine, ce qui ne pouvait avoir aucune influence sur les mesures.

Par la méthode des spectres d'arc on n'a pu découvrir la présence d'impuretés dans les produits purifiés ; il n'était pourtant pas douteux que l'ytterbine obtenue était bien un mélange de plusieurs constituants.

Les spectres d'étincelle ont donné des résultats beaucoup plus précis, 34 raies caractéristiques d'un nouvel élément ont été constatées. M. Urbain propose de nommer cet élément *Lutécium*, un des sous-dérivés de l'ancien nom de Paris. Quant aux autres raies comprises entre les mêmes limites et énumérées dans le spectre d'étincelle de l'ytterbium décrit récemment par sir W. Crookes avec l'une des anciennes préparations de M. Urbain, elles caractérisent la masse principale de l'ancien ytterbium d'où le nouveau nom de *néo ytterbium Ny* pour éviter les confusions avec l'ancien élément de Marignac. Le poids atomique du néoytterbium ne doit pas être éloigné de 170 et le poids atomique du lutécium ne doit pas être de beaucoup supérieur à 174.

Demarçay avait signalé un élément θ caractérisé par les raies 4008,2 et 3906,5. Il le considérait comme distinct du thulium et compris entre l'erbium et l'ytterbium. Ces raies n'ont pu être observées.

De même, M. Auer von Welsbach a annoncé tout récemment, dans les produits du fractionnement de l'oxalate double d'ammonium et d'ytterbium, des variations spectrales qu'il n'a pas précisées.

— Sur la monochlorhydrine butylénique secondaire. Note de M. K. Krassousky.

La monochlorhydrine butylénique bisecondaire, décrite récemment, par M. Louis Henry, semble être la même qu'avait déjà décrite, en 1902, M. Krassousky.

— Sur un massif de granite alcalin au Dahomey. Note de M. Henry Hubert.

— Sur l'ouratilisation du pyroxène. Note de M. Louis Duparc.

— Remarqués sur la structure du grain d'aleurone des graminées. Note de M. A. Guilliermond.

— Production expérimentale des raisins mûrs sans pépins. Note de M. Lucien Daniel.

— L'évolution des Frenzelina (ng.). Grégarines intestinales des crustacés décapodes. Note de MM. L. Léger et O. Duboscq.

— Classification des Zygoptéridées, d'après les caractères de leurs traces foliaires. Note de M. Paul Bertrand.

— Variation de densité et teneur en oxygène de l'eau des mares supralittorales. Note de M. R. Legendre.

— Observation d'un éclair en chapelet. Note de M. M. Luizet.

— La section de minéralogie présente la liste suivante de candidats à la place laissée vacante par la nomination de M. A. de Lapparent, comme secrétaire perpétuel.

En première ligne. — MM. Wallerant, Marcelin Boule, Haug.

En deuxième ligne, par ordre alphabétique. — MM. de Launay, Termier.

En troisième ligne. — M. Bergeron.

Séance du 11 novembre. — Sur une nouvelle espèce minérale provenant des scories plombeuses athéniennes du Laurium. Note de MM. A. Lacroix et A. de Schulten.

Ce nouveau minéral est un oxychlorure de plomb arsénical dont les proportions d'arsenic et de plomb sont inverses de celles contenues dans la mimétésite. Le nom de *georgiadésite* lui a été donné en l'honneur de M. Georgiades, directeur des mines du Laurium.

— Influence des régimes alimentaires sur la marche de la tuberculose expérimentale. Note de MM. Lannelongue, Achard et Gaillard.

— M. Haller fait hommage à l'Académie d'un ouvrage de MM. Ballano et Luizet, dont il a fait la préface et intitulé : *L. Roussin, chimiste.*

— M. Wallerant est nommé Membre de la Section de Minéralogie en remplacement de M. de Lapparent, élu Secrétaire perpétuel pour les sciences physiques, par 39 suffrages, MM. Haug ayant obtenu 6 suffrages, M. Boule, 5, M. Termier, 4, M. Cayeux, 1, M. De Launay, 1.

— M. Heckel est nommé Membre correspondant pour la Section d'Economie rurale, en remplaçant de M. Emile Laurent, décédé. M. Heckel a obtenu 36 voix, et MM. Galtier et Gaston Gautier chacun 4 voix.

— M. le Ministre de l'Instruction publique invite l'Académie à désigner un de ses membres qui devra prendre la place qu'occupait feu Moissan dans la *Commission de Contrôle de la Circulation Monétaire.*

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les ouvrages imprimés de la Correspondance :

1° Deux volumes de l'édition nationale des *Opere di Galileo Galilei*, publiée sous les auspices de Sa Majesté le roi d'Ialie, et une brochure intitulée : *Trent'anni di studi Galileiani*, par Antonio Favaro ;

2° *Die Mechanik des Himmels.* Leçons de Carl Ludwig Charlier, professeur à l'Université de Lund ;

3° *Théorie et usage de la règle à calculs*, par P. Rozé.

— Sur les fractions continues algébriques. Note de M. Edmond Maillet.

— Sur les solutions périodiques de l'équation : $\Delta u + \lambda\alpha (x, y, r)\, u = o$. Note de M. A. Myller.

— Sur le procédé de la photographie en couleurs de MM. A. et L. Lumière. Note de M. Adrien Guébhard.

— Sur la mesure de la dispersion anomale dans les cristaux à diverses températures, et sur quelques conséquences théoriques. Note de M. Jean Becquerel.

La conclusion de cette note est la suivante : Le nombre des électrons absorbants, contribuant à produire une même bande, peut varier du simple au triple entre la température ordinaire et la température de l'air liquide.

— Effets comparés des rayons X et du radium sur la cellule végétale. Valeur de l'unité M en physiologie végétale. Note de M. H. Guilleminot.

— Action du bromure de radium sur les pierres précieuses de la famille des aluminates. Note de M. Bordas.

On a pu lire, dans certains journaux politiques du matin, une réclame assourdissante qui rappelait celle que firent autrefois certains académiciens aujourd'hui disparus ; rien n'y manquait, pas même la photographie avec et sans fils. La Roche Tarpéienne est toujours près du Capitole, car un autre journal politique du matin se charge de remettre les choses au point, voici comment il s'exprime :

C'est au moyen du bromure de radium, du mystérieux et fabuleux radium, que M. Bordas a modifié la couleur des pierres précieuses, atténuant profondément leur nuance, ou, ce qui est plus troublant, transformant du vulgaire corindon, dont la poudre servait jusqu'ici à polir les belles gemmes dont se parent si fièrement nos élégantes, en un joyau d'un prix inestimable

S'il faut même en croire M. Bordas, le rouge du rubis, le bleu du saphir seraient dus, non pas à l'existence de composés chimiques, mais bien à l'état de radioactivité des terrains qui contenaient les précieux minéraux. Il existerait donc dans ces mêmes régions, et à une profondeur indéterminée, des gisements de radium dont l'émanation traverserait les couches supérieures, pour venir influencer dans sa nature intime le corindon sans valeur qui pourrait s'y trouver.

La communication de M. Bordas n'a pas manqué de provoquer les commentaires des intéressés, c'est-à-dire des négociants en pierres précieuses dites « pierres de couleur », des lapidaires, des bijoutiers, etc. Cependant, ces messieurs restent sceptiques, et c'est l'un d'eux, qui passe dans « la partie » pour le plus exercé connaisseur, qui a bien voulu nous faire les déclarations qu'on va lire.

Mais disons d'abord que notre interlocuteur n'est pas un personnage créé par notre imagination de journaliste pour les besoins de la cause, et le commerce de la joaillerie le reconnaîtra aussitôt à cette indication, qu'il est lapidaire depuis quarante ans, et qu'il demeure tout près de l'Opéra.

* * *

Laissons maintenant parler notre « professionnel » :

— Je suis au courant, nous dit-il, de la communication faite hier à l'Académie des sciences par M. Bordas, et vous me permettrez, jusqu'à plus complet examen, de concevoir des doutes sur les résultats obtenus par ce savant. Est-ce que, récemment, on ne nous annonçait pas à grand fracas la synthèse du diamant comme une certitude absolue ? Le lendemain, on s'apercevait que ce qu'on avait pris pour du carbone cristallisé n'était autre que de la naphtaline !...

» Je dois ajouter que je n'assimile nullement les expériences de M. Bordas, qui est un savant sérieux, à celles du « chimiste » qui s'est fourvoyé si étrangement ; mais enfin M. Bordas n'est pas lapidaire et... il peut se tromper.

» Lorsqu'on est arrivé à faire du rubis reconstitué, qui a, vous le savez, la même composition chimique que le rubis naturel, on nous a dit : « La valeur du rubis va diminuer dans une proportion for-« midable et vous n'avez plus qu'à fermer boutique ». Or, on fabrique des tonnes de rubis reconstitué, et jamais le rubis vrai n'a été aussi cher !

» Pour le profane, évidemment, les deux pierres se ressemblent, et même pour le physicien, il

n'existe entre elles aucune différence, puisqu'elles ont la même réfringence. En est-il de même pour nous ? Non, et d'un coup d'œil nous reconnaissons la bonne pierre de la mauvaise. C'est que la bonne a été *cristallisée* par la nature et que l'autre a été *fondue* par les hommes, et que, quelque pure en apparence qu'elle soit, elle contient des bulles d'air qui nous sautent aux yeux

» Mais admettons pour un instant que les pierres de M. Bordas se colorent en bleu, en rouge par le contact du bromure de radium : est-il certain qu'elles conserveront toujours leur coloration ? Moi, je n'en crois rien, et vous verrez qu'un avenir prochain me donnera raison.

» Jusqu'ici, un seul chimiste, et c'était un grand chimiste français — j'ai nommé Frémy — a réussi à faire du rubis cristallisé, mais ce rubis n'était pas utilisable, et d'ailleurs cet illustre savant paraît avoir emporté son secret dans la tombe.

» Le prix d'une pierre précieuse est en raison de sa coloration : simplement bleuté, un saphir n'a que peu de valeur; très bleu, il atteint le prix du diamant. Si M. Bordas n'a que légèrement modifié la couleur d'une gemme, la chose n'a que peu d'importance ; quant à aller plus loin... j'y croirai quand j'aurai constaté par moi-même !

» En résumé, j'estime que le commerce de la bijouterie n'a pas à s'émouvoir du « pétard » de l'Académie des sciences et que beaucoup d'eau passera sous le pont des Arts avant qu'on nous présente un rubis ou un saphir qui nous trompera nous-mêmes ! »

— Fonction diastasique des colloïdes. Note de M. J. Duclaux.

L'activité diastasique de l'oxyde de fer dialysé de Grahann n'est pas proportionnelle à la quantité de fer hydrolysé : c'est-à-dire à l'état colloïdal, mais la variation régulière des nombres semble indiquer qu'il faut tenir compte de la composition du complexe colloïdal qui renferme ce fer et que l'auteur représente par la formule Fe^2Cl^6, $nFeO^3$. C'est le chlorure ferrique qui constitue la *partie active* du colloïde, c'est de lui que dépendent les propriétés physiques ou chimiques (stabilité, coagulabilité, pression osmotique). Ce n'est pas la partie hydrolysée qui intervient. Enfin la propriété catalytique *est une propriété de l'ion*. Cette partie active du colloïde n'est pondérablement qu'une portion très faible de l'ensemble.

— Action sur l'or du bioxyde de sodium et du bioxyde de baryum. Note de M. Fernand Meyer.

L'aurate de sodium a été préparé par l'action de l'or sur le peroxyde Na^2O^2 ; l'aurate de baryum par l'action sur le bioxyde BaO^2. L'analyse des différents aurates conduit à la formule $Au^2O^2(HO)^2$, $2\ H^2O$ pour l'acide aurique. L'oxyde aureux Au^2O a pu être préparé par l'action de la chaleur et de la lumière sur les aurates.

— Sur l'ioduration dans le vide de quelques éléments. Note de M. Marcel Guichard.

Il est avantageux de produire l'ioduration des éléments qui ne se combinent à l'iode qu'à température élevée, dans des tubes scellés, vides de gaz, chauffés deux ou trois fois à des températures différentes, dans lesquels on arrive à maintenir la pression au-dessous d'une atmosphère.

— Action de l'arsenic amorphe sur les dérivés alcoyl halogénés. Note de M. V. Auger.

L'arsenic obtenu par réduction de l'acide arsénieux au moyen du chlorure stanneux ou par un hypophosphite en solution chlorhydrique, agit énergiquement les dérivés alcoyl halogénés. Ainsi, il transforme le tétrachlorure de carbone en hexachlorure et chlorure d'arsenic, le chloroforme en chlorure d'arsenic acide chlorhydrique et carbone. L'iodoforme donne lieu à une réaction complexe, il y a production de biiodure de méthyle, d'iodure d'arsenic et d'un corps présentant la formule $(CHI^2)^2AsI^2$. Ce dernier corps oxydé par l'acide azotique donne naissance à deux acides :

$$CHI^2As{\overset{\displaystyle \diagup\!\!\!\diagup O}{\underset{\displaystyle \diagdown OH}{\leftarrow OH}}} \qquad \text{et} \qquad (CHI^2)^2As{\overset{\displaystyle \diagup\!\!\!\diagup O}{\underset{\displaystyle \diagdown OH}{}}}$$

ce sont les acides diiodométhylarsinique et tétraiodocacodylique.

— Iodhydrines et alkyliodhydrines dérivées du styrolène. Note de M Marc Tiffeneau.

Lorsqu'on soumet le styrolène à l'action de l'iode en présence d'oxyde jaune de mercure, il n'est pas indifférent d'opérer en solution éthérée ou alcoolique. Dans le premier cas on obtient, en effet, exclusivement l'iodhydrine $C^6H^5 - CHOH - CH^2I$... ; dans le second cas, à côté de cette iodhydrine, il se forme les iodhydrines $C^6H^5 - CHOR - CH^2I$ ou R varie suivant la nature de l'alcool employé. Dans tous ces composés, la fixation de IOH ou de IOR sur la liaison éthylénique se fait par fixation de l'oxhydrile ou du groupe alcoyloxy sur le carbone le plus voisin du radical aromatique et l'iode sur le carbone le plus éloigné.

— Action de l'urée, de la thiourée, de l'uréthane et de quelques amides sur le xanthydrol. Note de M. R. Fosse.

L'oxhydryle du xanthydrol s'empare aisément d'un atome d'hydrogène d'un certain nombre d'amides primaires pour produire une molécule d'eau, tandis que le radical xanthyle se soude au radical de l'amide. Il se forme une monoamide monoxanthylée.

— Sur la spartéine. Application de la réaction d'Hofmann à la spartéine. Méthyl-hémispartéilène. Note de MM Monière et Valeur.

Au cours de la réaction d'Hofmann, la dégradation de spartéine est beaucoup plus profonde qu'on le supposait ; elle intéresse cinq chaînes pipéridiques au lieu de trois. Des six noyaux pipéridiques de la spartéine, un seul existerait encore dans la méthylhémispartéine. La formation de diiodométhylate ne se produit, au cours de la réaction d'Hofmann qu'au stade diméthylspartéine.

— Dosage de la matière grasse dans le lait écrémé. Note de M. Lézé.

Cette méthode consiste à additionner 3 litres de lait de 60° c. c., d'une solution faite avec 20 grammes de soude caustique dissoute dans 250 centimètres cubes d'ammoniaque et chauffer à 40°, puis on analyse la crème. M. Lézé ne se tient sans doute pas au courant des méthodes d'analyse du lait, il ne lit

même pas les ouvrages classiques, par exemple l'ouvrage si intéressant que M. Lindet a publié en 1907, et intitulé *Le lait*, et il aurait eu connaissance de la Méthode de M. Quesneville qui date de 1884. Car nous ne voulons pas croire que M. Lézé, connaissant le travail de M. Quesneville, ait voulu donner le change et se faire un vulgaire plagiaire.

— Sur la coloration de certaines pierres précieuses sous les influences radioactives. Note de M. Daniel Berthelot.

— Les produits du volcan Monte Ferru (Sardaigne). Note de M. Deprat.

— Influence du climat d'altitude sur la déshydratation de l'organisme. Note de MM. H. Guillemard et Aug. Moog.

— Développement de l'énergie de la voix. Note de M. Marage.

— Sur la vision des signaux de nuit réglementaires de la marine. Note de MM. André Broca et Polack.

— Nouvelle méthode de détermination du pouvoir accélérateur des sels neutres de potassium et de sodium sur la coagulation du lait par les présences végétales. Note de M. Gerber.

— Sur la mitose des cellules à *Bacillus Cuenoti*. Note de M. Mercier.

— Etude expérimentale sur les médications excitomotrices de l'estomac à l'aide de la fluoroscopie. Note de M. G. Carrière.

— Nouveau Myxomycète, endoparasite des Insectes. Note de M. Louis Léger.

Séance du 18 novembre. — M. le Ministre de l'Intruction publique, des Beaux-Arts et des Cultes adresse ampliation du décret par lequel le Président de la République approuve l'élection de M. Wallerant pour la Section de Minéralogie.

— M. Janssen transmet une dépêche envoyée d'Espagne par M. Landerer, annonçant que l'observation du passage de Mercure a très bien réussi.

— Passage de Mercure sur le Soleil des 13-14 novembre 1907. Observations faites à l'Observatoire de Nice. Note de M. Bassot.

— Observations de la Comète de Daniel d 1907, et plan général d'organisation pour l'étude physique complète des Comètes. Note de M. H. Deslandres.

— Le passage de Mercure sur le Soleil du 14 novembre 1907. Note de M. Ch. André.

— M. Poincaré fait hommage à l'Académie d'un ouvrage de M. Devaux-Charbonnel intitulé : *Etat actuel de la science électrique*.

— M. le prince Roland Bonaparte fait hommage à l'Académie d'un récit des fêtes du bi-centenaire de Linné, qu'il a publié sous le titre *A Upsal*.

— M. Gautier est désigné à l'unanimité des suffrages pour être membre de la Commission de surveillance de la circulation monétaire en remplacement de feu Moissan.

— M. Bourget est désigné en première ligne par 40 suffrages contre 6 à M. Fabry et 1 à M. Esclangon comme candidat à la place de Directeur de l'Observatoire de M. Stephan, admis à faire valoir ses droits à la retraite. M. Simonin est désigné en seconde ligne par 36 voix contre 6 attribuées à M. Fabry.

Pour le poste de Directeur de l'Observatoire d'Alger devenu vacant par le décès de M. Trépied. M. Gonnessiat est désigné comme candidat en première par 38 suffrages. M. Fabry en ayant obtenu 2 et M. J. Mascart 1 en seconde ligne. M. Fabry est présenté par 37 suffrages, M. J. Mascart n'en ayant obtenu que 1.

— M. le Ministre de l'Instruction publique invite l'Académie à dresser une liste de deux candidats à la chaire de Chimie organique du Collège de France.

— M. le Ministre de l'Instruction Publique adresse à l'Académie, de la part de M. le Ministre des Colonies, un rapport de M. Boutan sur : « Les travaux de la Mission scientifique permanente et exploration en Indo Chine, relatifs au traitement des Caféiers contre le Borer Indien, de mars 1904 à juillet 1907.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Calcul graphique* et *Nomographie*, par M. d'Ocagne;

2° *Les industries électrochimiques*, par Jean Escard;

3° Un fascicule des Lethaea Geognostica, intitulé : *Unterkreide Palexocretacicum*, par W. Kilian ;

4° Le tome I (1906-1907) de la *Revue de Géographie annuelle*, de Velain.

5° « L'Afrique centrale française, récit du voyage de la mission Chari-Téhad », 1902-1904, par Aug. Chevalier.

— Observations du passage de mercure sur le soleil faites à l'observatoire de Bordeaux, le 14 novembre 1907. Note de MM. Picart et Esclangon.

— Sur le passage de Mercure, le 14 novembre 1907, à l'observatoire de Bourges. Note de M. Th. Moreux.

— Occultations des satellites de Jupiter. Note de M. C. Le Cadet.

— Sur l'observation du passage de Mercure sur le soleil des 13, 14 novembre 1907. Note de M. A. de la Baume Pluvinel.

— Remarques sur le rapport entre l'activité solaire et les perturbations magnétiques. Note de MM. Cirera et Balcelli.

1° Il y a très probablement un rapport entre l'activité solaire et les perturbations magnétiques, comme l'affirme l'opinion la plus généralement admise.

2° Cette influence solaire s'exerce ordinairement dans deux directions, dont la première serait à peu près radiale et la seconde à peu près tangentielles; ce qui expliquerait les lois de Marchand et de Veeder.

3° Parfois l'influence perturbatrice solaire se propage dans des directions qui forment un angle très-

ouvert avec la direction radiale, ce qui arriverait dans les grands surcroîts d'activité ou paroxysmes solaires.

— Passage de Mercure dans le Soleil, à l'observatoire de Besançon, le 13-14 novembre 1907. Note de MM. Bruck, Chofardet et Pernet.

— Correction de l'astigmatisme des prismes biréfringents. Note de MM. Tissot et Pellin.

Il suffit d'employer une lentille cylindrique de 1,25 dioptrie; on obtient ainsi une amélioration notable aux conditions de vision dans tous les appareils où l'on fait usage d'un nicol associé à un oculaire.

— Propagation des courants téléphoniques sur les lignes souterraines. Note de MM. Abraham et Devaux-Charbonnel.

— Sur la biréfringence magnétique des liquides organiques. Note de MM. A. Cotton, H. Mouton et P. Weiss.

La biréfringence de la nitrobenzine, mesurée dans des champs uniformes, obéit à la loi de proportionnalité au carré du champ, même quand celui-ci dépasse 31 000 unités. C'est là une nouvelle preuve de la distinction à établir entre ce phénomène et celui qu'on observe avec certains colloïdes : une étude tout à fait pareille, faite sur un échantillon d'hydroxydes de fer avait montré en effet que cette loi simple n'est plus applicable dans les champs élevés. La biréfringence de la benzine pure est presque le quart (0,24) de celle de la nitrobenzine. Le sulfure de carbone présente toujours la même biréfringence négative par rapport à la nitrobenzine (— 0,19). En faisant varier le courant magnétisant, on a toujours constaté que la biréfringence de ces liquides peu actifs obéit, elle aussi à la loi parabolique.

— Sur la multiplicité des sons émis par les diapasons. Note de MM. Sizes et Massol.

— Action des rayons de Rœntgen sur les corindons. Note de M. F. Bordas.

Les rayons de Rœntgen provoquent des changements dans la coloration des corindons, analogues à ceux produits par les rayons γ du radium.

— Présence de l'aldéhyde paraméthoxycinnamique dans l'essence d'estragon et sur quelques dérivés de l'estragol. Note de M. Maurice Daufresne.

L'essence d'estragon privée de ses parties légères (terpènes) et de l'estragol, fournit après des fractionnements répétés sous pression réduite, une huile jaune bouillant à 171° sous 15 millimètres D_0 = 1 137 et qui répond à la formule brute $C^{10}H^{10}O^2$. Par condensation de l'aldéhyde anisique et de l'acétaldéhyde en présence de soude caustique, on a obtenu avec de nouveaux rendements d'aldéhyde p-méthoxycinnamique, qui a pu être identifiée avec l'aldéhyde naturelle contenue dans l'essence d'estragon. L'estragol fixe une molécule d'acide hypoiodeux en présence d'éther privé d'alcool et saturé d'eau pour donner un monoiodhydrine du paraméthoxyphényl propanediol. Sous l'action de l'iode et de l'oxyde mercurique l'estragol, en solution dans l'alcool méthylique absolu donne une méthylodhydrine qui distille avec décomposition partielle à 178-180° sous 14 millimètres D_0 (du produit brut) = 1 459. Traitée par le nitrate d'argent, cette méthyliodhydrine donne un éther-nitrique qui s'oxyde et donne l'anisylacétone.

Cette méthyliodhydrine ne donne pas avec le magnésium de combinaison organo-métallique, mais cette réaction conduit à une régénération inattendue de l'estragol.

— Sur la reproduction artificielle de la barytine, de la célestine, de l'anglésite et sur les mélanges isomorphes de ces substances. Note de M. Paul Gaubert.

Les sulfates de baryte et de strontiane, cristallisant en solution sulfurique, donnent des formes semblables à celles connues dans la barytine et la célestine naturelles ; celles-ci sont identiques pour les divers sulfates qui syncristallisent ; les différences de formes qu'on peut constater parfois entre eux, dans des opérations différentes sont dues à d'inégales vitesses de cristallisation. En modifiant la méthode microchimique de Behrens et, en évaporant à la température d'ébullition une solution des sulfates en question on obtient des cristaux assez gros pour qu'on puisse en étudier les propriétés optiques.

— Influence de la concentration des solutions sucrées sur le développement des piquants de l'*Ulex Europæus*. Note de M. Marin Molliard.

— Anomalies florales dues à des actions mécaniques. Note de M. Ducamp.

— Emploi de la chaleur pour le traitement des caféiers contre le xylotrechus quadruper (Chevrotat) (Borer indien). Note de M. Louis Boutan.

— De la possibilité d'établir le diagnostic de la mort réelle par la radiographie. Note de M. Charles Vaillant

— Etude des séro-appendices épiploïques (Omentula). Note de M. Robinson.

— Sur les nappes de charriages nord pyrénéennes et prépyrénéennes à l'est de la Neste. Note de M. Léon Bertrand.

— Sur un ancien cours de la Loire pliocène. Note de M. E. Chaput.

A l'époque de la terrasse pliocène 130 mètres, la Loire s'écoulait dans la Saône par la vallée de Chagny. Cette direction primitive, avec un coude brusque à Chagny, était d'ailleurs imposée par le synclinal du canal du centre (synclinal de Blanzy). Lorsque le régime hydrographique a cessé par une capture de la Loire, vers Paray-le-Monial, la Saône et la Loire, dès lors indépendantes l'une de l'autre, ont creusé leur vallée de la même quantité (130 mètres) jusqu'au niveau actuel.

— Relation entre la radioactivité des eaux souterraines et leur hydrologie. Note de MM. F. Dienert et E. Bouquet.

Séance du 25 novembre. — Observations à l'occasion de l'isomérisation *nitreuse* de l'alcool isobutylique. Note de M. Louis Henri.

L'*isomérisation nitreuse* est la transformation de certains alcools aliphatiques en leurs isomères, lors de la réaction des azotites métalliques sur les sels des bases amidés $RAzH^2$ et notamment de leurs chlorhydrates. Or il résulte des faits signalés de cette note :

1° Que si sous l'action des réactifs nitreux, les sels d'éthylamine ne fournissant que de l'alcool éthylique H^3C-CH^2OH restent à l'abri de tout phénomène d'isomérisation, il n'en est pas de même de leurs congénères méthylés. Ceux-ci fournissent invariablement des alcools qui ne correspondent pas exclusivement à l'amine primitive et, fait remarquable, la quantité d'alcool produit de cette isomérisation augmente à mesure que la substitution méthylique est plus complète, c'est-à-dire que l'hydrogène est plus rare dans le système voisin du complexe H^2C-AzH^2 aux dépens duquel se forme l'alcool produit final de la réaction.

2° Cette isomérisation nitreuse des alcools paraît assimilable, en la plupart, sinon en tous les points, à celle que présentent les éthers haloïdes sous l'action de la chaleur : *a*) D'abord dans son résultat ; elle fixe finalement l'hydroxyle — OH sur un carbone moins hydrogéné que celui auquel était attaché primitivement le radical AzH^2 ; *b*) Dans l'aptitude qu'ont à la subir les composés où on la constate ; celle-ci est d'autant plus développée que l'hydrogène est plus rare dans les systèmes carbonés isomérisables ou à leur voisinage ; *c*) Dans les modifications moléculaires structurales qui les constituent ; *d*) Enfin de même que dans celle des éthers haloïdes, on n'observe jamais dans l'isomérisation *nitreuse* la formation d'un alcool renfermant un composant alcoolique plus hydrogéné que l'amine originelle. L'inverse a plutôt lieu. C'est un fait dont il faut tenir compte quand il s'agit de définir les aptitudes fonctionnelles des carbones.

— M. le Prince Rolland Bonaparte fait hommage à l'Académie d'une brochure intitulée : *Deuxième congrès des jardins Alpins*, tenu à Pant de Naut (Vaud) le 6 août 1907.

— M. le Colonel Joseph Bertrand remet à l'Académie pour être placée dans ses *Archives*, diverses notes concernant M. Joseph Bertrand, ancien Secrétaire perpétuel de l'Académie.

— M. le Ministre de l'instruction publique invite l'Académie à lui présenter une liste de deux candidats au poste de Directeur de l'Observatoire de Paris vacant par le décès de M. Maurice Lœwy.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance certains ouvrages de Tycho-Brahé avec une préface de M. B. Hasselberg. 2° Un ouvrage intitulé : *Etude sur les mouvements d'eau qui peuvent se produire au contact et au voisinage d'une paroi verticale. Application à la détermination des efforts exercés par les lames sur les parois des ouvrages des Ports.* Note de MM. Fortant et Maurice Le Besnerais.

— Détermination des éléments solaires et des masses de Mars et de Jupiter par les observations méridiennes de Vesta par G. Leveau.

— Observation du passage de Mercure sur le disque du Soleil faite avec l'Equatorial de Gautier (0,40 m.) à l'Observatoire national d'Athènes, par D. Eginitis.

— Sur l'ordre de la fonction entière D (λ) de Fredholm. Note de T. Lalesco.

— Sur quelques points de la théorie des fonctions fondamentales relatives à certaines équations intégrales. Note de M. Bryon-Heywood.

— Sur les points irréguliers des séries convergentes des fonctions analytiques. Note de M. P. Montel.

— Sur quelques propriétés des intégrales passant par un point singulier d'une équation différentielle. Note de M. H. Dulac.

— Sur la dispersion magnétique rotatoire des cristaux aux environs des bandes d'absorption. Note de M. Jean Becquerel.

— Influence de la réaction du milieu sur la grandeur des granules colloïdaux. Note de MM. André Mayer, G. Schæffer et E Terroine.

D'une manière générale, l'addition de traces d'acides à des solutions colloïdales négatives, d'alcalis à des solutions positives, a pour effet d'augmenter la grandeur des granules colloïdaux. L'addition d'alcali aux premiers, d'acides aux secondes produit un effet inverse. Les solutions colloïdales passant de l'état amicronique (dans lequel, elle diffuse la lumière sans qu'aucun point lumineux distinct ne soit visible) ; puis le passage de l'état *amicronique* à l'état *submicroscopique* (dans lequel apparaissent un grand nombre de points lumineux distincts, à peine visibles d'abord, puis de plus en plus brillants et agités de mouvements browniens, enfin de l'état *submicroscopique*.

— Sur un nouveau composé de l'uranium. Le tétraiodure d'uranium. Note de M. Marcel Guichard.

Le tétraiodure d'uranium se prépare à l'état anhydre en chauffant en tubes scellés vides d'air de l'iode à 180° dont les vapeurs agissent sur de la fonte d'uranium chauffée à 500° C. C'est un corps très altérable.

— Sur la synthèse de l'ammoniac par catalyse à partir des éléments. Note de MM. Léon Brunel et Paul Woog.

Il résulte de cette note que la combinaison de l'azote et de l'hydrogène en présence d'agents catalyseurs ne s'est produite qu'en chauffant à 170-185 du carbone très divisé obtenu par réduction du toluène ou de l'oxyde de carbone par le nickel réduit et en y faisant passer un courant d'air. Du carbone est brûlé et la chaleur dégagée par la réaction provoque la formation d'un peu de gaz ammoniac.

— Sur une méthode permettant de doser de très petites quantités de zinc. Note de MM. Gabriel Bertrand et Maurice Javillier.

Cette méthode consiste à précipiter le zinc à l'état de zincate de chaux puis on redissout le précipité par l'acide chlorhydrique et on précipite le zinc par l'acide sulfhydrique en présence d'acétate de sodium.

— Sur le lupéol. Note de M. P. van Romburgh.

Le lupéol isolé du *bresk* matière commerciale formée principalement par le suc de la gutta percha du *Dyera Lowii* (Hook, fils) semble être une forme en énantiotropique du lupéol isolé du *Palaquium Treubii*.

— Sur deux méthylspartéines isomériques. Note de MM. Ch. Moureu et Armand Valeur.

La méthylspartéine brute fournie par l'hydrate d'α-méthylspartéinium est un mélange de deux méthylspartéine, l'une α-fusible à 30°-31°, l'autre β est un liquide incolore bouillant à 181-183° sous 16 millimètres. La première est lévogyre $\alpha_D = -55°,4$ en solution dans l'alcool absolu, l'autre a un

pouvoir dextrogyre $\alpha_2 = +9°,9$ dans le même dissolvant. Ce sont deux bases non saturées réduisant énergiquement le permanganate en liqueur acide à 0°. Elles sont toutes deux méthylées à l'azote.

— Expériences sur la synthèse de la β-campholènelactone, sur la lactone de l'acide 2 : 4 diméthyl-cyclopentanol-2 acétique-1. Note de M. G. Blanc.

D'après cette note il paraît possible d'obtenir la β-campholène-lactone à partir de l'éther αα-diméthyladipique.

— Sur la forme primitive de la figue mâle. Note de M. Leclerc du Sablon.

— Sur la signification de la maladie du rouge chez le sapin. Note de M. L. Mangin.

— Sur un cas remarquable d'autotomie du pédoncule floral du tabac, provoquée par le traumatisme de la corolle. Note de M. Paul Becquerel.

— Contribution à l'étude anatomique de quelques cypéracées textiles de Madagascar. Note de M. P. Claverie

— Contribution à l'étude chimique du Gui (viscum album). Note de M. Leprince.

Ce végétal contiendrait un alcaloïde répondant à la formule $C^8H^{11}Az$ qui est volatil.

— Action physiologique du Gui (viscum album). Note de MM. René Gautier et J. Chevalier.

L'extrait aqueux de Gui a une action hypotensive sur la pression sanguine.

— Sur un nouveau signe de la mort réelle. Note de M. de Bourgade de la Dardye.

Cette note n'a pas d'autre but que de réclamer la priorité au sujet du sigue de la mort réelle indiqué par M. Vaillant dans la séance du 18 novembre dernier.

— Sur la parthénogenèse artificielle. Note de M. Jacques Lœb.

— Sur la morphologie comparée des colonies d'Alcyonaires. Note de M. Louis Roule.

— Le diagnostic de la tuberculose des animaux notamment des bovidés par l'emploi simultané de l'ophtalmo et de la cutidermo-réaction. Note de M. J. Lignières.

— La sécrétion comparée des deux reins dans le diabète hydrurique. Note de MM. Fleig et Jeandreau.

La sécrétion des deux reins n'est pas parallèle, soit pour l'excrétion de l'eau, soit pour l'excrétion des matières dissoutes, mais elle est régie par des oscillations établissant un vrai balancement de l'un à l'autre.

— Cultures de tuberculose *in vivo* et vaccination antituberculeuse. Note de M. Moussu.

— Stérilisation ovarique chez la femme par les rayons X. Note de M. Foveau de Courmalles.

— Individualisation, graduation et localisation méthodiques de la cure d'altitude appliquée au traitement de la tuberculose. Note de M. Christian Beck.

— Sur la position systématique des tiges fossiles appelées : *Psaronius, Psaroniocaulon, Caulopteris*. Note de M. Fernand Pelourde.

— M. Ducretet adresse une note intitulée : « Dispositifs d'accord accouplés permettant la réception simultanée de radiotélégrammes sur une même antenne.

Séance du 2 décembre. — Distribution solennelle des prix. M. Chauveau président après avoir rappelé en termes dithyramhiques et presque lyriques les faits et gestes de ses confrères décédés en 1907 et au sujet desquels le *Moniteur scientifique* a donné des indications biographiques sur lesquelles il est inutile de revenir et donne lecture du Palmarès.

Géométrie : *Prix Francœur*. — M. Emile Lemoine.
Prix Bordin. — MM. Enriques et F. Severi.
Prix Vaillant. — MM. Hadamard, Lauricella et Korn. Mention extrêmement honorable à l'auteur du mémoire n° 7, M. Boggio.

Mécanique : *Prix Montyon*. — M. Cuénot ; *Mention honorable*. — M. Petot.
Prix Poncelet. — Feu M. le colonel Renard.

Navigation : *Prix extraordinaire de six mille francs*. — MM. Gayde et Estève.
Prix Plumey. — Non décerné.

Astronomie : *Prix Pierre Guzman*. — Non décerné.
Prix Lalande. — M. Th. Lewis.
Prix Valz. — M. Giacobini.
Prix de Pontécoulant. — M. Gaillot.

Géographie : *Prix Gay*. — M. Jean Charcot.
Prix Tchiahtchef. — MM. Jacques de Morgan et Paul Crépin Bourdier de Beauregard.

Physique : *Prix Hebert*. — M. Lucien Poincaré.
Prix Hugues. — M. P. Langevin.
Prix Gaston Plante. — M. Mathias.
Prix Lacaze. — M. Paul Villard.
Prix Kastner Boursault. — M. Pierre Weiss.

Chimie : *Prix Jecker*. — MM. Blaise, Delépine et Hamonet.
Prix Cahours. — MM. Gain, Mailhe, Guillemard.
Prix Montyon (Arts Insolubles). — M. Bonneville.

Minéralogie et Géologie. — *Grand Prix des Sciences physiques*. — M. Martel.
Prix Delesse. — M. J. J. H. Teall.

Botanique : *Prix Desmazières*. — M. le Général Paris.
Prix Montagne. — M. Guéguen.
Prix de Coincy. — M. Gagnepain.
Prix Thore. — M. Bainier.
Prix de la Fons-Melicocq. — M. C. Houard.

Anatomie et Zoologie : *Prix Savigny*. — M. Alluaud.

Médecine et Chirurgie : *Prix Montyon*. — MM. Hennequin, Levaditi, Maurice Villaret ; *Mentions*. — MM. A. Thiroux et d'Anfreville, Nicolle, F. Mesnil, René Gaultier ; *Citations*. — MM. Gustave Martin, Georges Pécaud, Pierre Breteau et Paul Woog, Desmoulière, Guisez.

Prix Barbier. — MM. Guiart et Grimbert.
Prix Bréant. — MM. Vaillard et Dopter et Ferran.
Prix Godard. — M. le Dr Victor Nicaise.
Prix Du Baron Larrey. — M. G H. Lemoine.
Prix Bellion. — MM. Chantemesse et P. Borel.
Prix Mège. — MM. J. Castaigne, F. Rathery.
Prix Chaussier. — Dr A. Lacassagne.

PHYSIOLOGIE : MM. Maurice Nicloux et Brocq-Rousseu.
Prix Philipeaux. — M. H. Bierry.
Prix Lallemand. — MM. E. Régis et Etienne Rabaud.
Prix Pourat. — M. Gaston Seillière.
Prix La Caze. — M. Laulanié.

STATISTIQUE : *Prix Montyon.* — M. Lucien March ; *Mention très honorable.* — M. J. A. Fleury ; *Mention honorable.* — M. Conor.

HISTOIRE DES SCIENCES : *Prix Binoux.* — MM. Gino Loria, Brunet ; *Mention très honorable.* — M. F. de Mély.

PRIX GÉNÉRAUX : *Médaille Lavoisier.* — M. Adolphe von Baeyer. On remarquera qu'il a fallu la disparition de l'ancien secrétaire perpétuel, pour que l'année même de sa mort M. A. von Baeyer eût le prix Lavoisier.
Médaille Bertholet. — MM. Blaise, Delepine, Hamonet.
Prix Trémont. — M. Charles Frémont.
Prix Gegner. — M. J. H. Fabre.
Prix Lannelongue. — Mme Béclard, Cusco, Ruck.
Prix Wilde. — MM. Charles Nordmann et Jean Brunhes.
Prix Saintour. — MM. Gonnessiat et de Séguier.
Prix Petit d'Ormoy (Sciences mathématiques). — M. Pierre Duhem.
Prix Petit d'Ormoy (Sciences naturelles). — M. J. Kunckel d'Herculais ; *Citation.* — M. Paul Marchal.
Prix Leconte. — N'est pas décerné.
Prix Pierson Perrin. — M. A. Cotton.
Prix fondé par Mme la Marquise de Laplace. — M. Daum Léon.
Prix Félix Rivot. — MM. Daum Léon et Painvin et MM. Cambournac et Galatoire Malégarie.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 2 octobre 1907.

Rectifications au procès-verbal du 4 septembre 1907 :

1° La mention 1907 — N° 8 portée au haut de la première page du procès-verbal du 4 septembre doit être remplacée par : 1907 — N° 7 (le procès-verbal du mois de juin porte le N° 6, et il n'y a pas eu de réunion du Comité en juillet ni en août) ;

2° Article 11 du sommaire et du texte : lire *ferrocyanure de zinc* au lieu de ferricyanure.

1. *Percarbonates. Préparation électrolytique d'une nouvelle classe de substances oxydées.* Pli cacheté Constam et von Hausen N° 907, du 5 août 1896. — Les auteurs ont étudié les transformations des carbonates alcalins en bicarbonates et percarbonates sous l'influence d'un courant électrique. Ils ont préparé, de cette façon, les sels de potassium et de rubidium de l'acide percarbonique, mais n'ont pu encore isoler ceux de sodium et d'ammonium.

M. Wild est chargé de l'examen de ce pli.

2. *Blanc dans l'article soie. Moyen de rétablir le blanc.* Pli cacheté Jeanmaire (Frères Kœchlin) N° 926, du 30 octobre 1896. — M. Jeanmaire détruit le fardage occasionné par l'impression de couleurs foncées en passant le tissu dans une solution alcaline oxydante, par exemple en prussiate rouge et soude caustique.

L'examen de ce pli est renvoyé à M. van Caulaert.

3. *Diamant par réduction de la magnésie.* Pli cacheté A. Bonna N° 975, du 8 mai 1897. — L'auteur, en collaboration avec MM. Le Royer et van Berchem, traitant au creuset électrique un mélange de magnésie et de charbon, a obtenu des globules d'aspect métallique disséminés dans la masse solidifiée. La densité de ces globules excluant l'hypothèse du magnésium, les auteurs croient être en présence d'agglomération de très petits cristaux de diamant.

M. Wild est chargé de l'examen de ce pli.

4. *Enlevages colorés au sulfoxylate avec colorants basiques sur fonds azoïques.* Pli cacheté Justin Mueller N° 1686, du 18 décembre 1906. — Lecture est donnée du rapport de M. Federmann sur ce pli.

Les lettres de M. de Gallois, datées de janvier et février 1903, établissent la priorité de M. H. Schmid d'une façon incontestable.

Conformément aux conclusions du rapport, le Comité vote l'impression du rapport de M. Federmann, précédé du pli de M. Justin-Mueller.

5. *Enlevage rouge azoïque sur indigo avec blanc enlevage.* Pli cacheté N° 1664, du 1er septembre 1906. — Les auteurs, MM. Etienne Schweitzer et Eug. Ebersol, font remarquer que le procédé consistant à imprimer sur tissu teint en indigo, et préparé en β-naphtolate de soude, le rongeant contenant à la fois le bichromate et le diazo, ne permet pas d'obtenir un bon blanc à cause des produits d'oxydation du naphtol.

On évite cet inconvénient en procédant de la façon suivante :

I. Plaquer le tissu teint en indigo avec un sel acide (sulfate d'alumine, bisulfate de soude, monophosphate de potasse, etc.) ou d'un acide, l'acide lactique par exemple.

Sécher, imprimer un blanc au bichromate et un rouge renfermant le β-naphtolate, l'huile pour rouge du chromate neutre de soude et de la nitrosamine.

Le rouge se développe au contact du tissu.

II. On imprime la même couleur rouge sur tissu teint en indigo non préparé. On passe en vapeurs acétiques une minute, sèche et passe en bain sulfurique et oxalique,

L'examen de ce pli est remis à M. Camille Favre.

6. *Rouge de nitrosamine sur tissu blanc non préparé.* Pli cacheté N° 1665, du 10 septembre 1906. — MM. Etienne Schweitzer et Eug. Ebersol impriment une couleur renfermant du β-naphtolate de potasse, de l'huile pour rouge et de la nitrosamine. On passe ensuite en vapeur d'acide acétique.

Vaporiser deux minutes si l'on a imprimé simultanément du rouge et du noir d'aniline, passer en sel de soude, laver et sécher.

M. Camille Favre est chargé de l'examen de ce pli cacheté.

7. *Bleu et violet d'alizarine vapeur. Préparation du tissu en chlorate de potasse.* Pli cacheté N° 899 du 3 juillet 1896. — M. Bloch a constaté l'action favorable d'une préparation du tissu en chlorate de potasse même en dissolution étendue sur la fixation de ces deux matières colorantes aux multiples points de vue de la résistance au savon et à la lumière, et de la pureté des blancs, spécialement dans la fabrication enlevage blanc sur violet et sur bleu.

L'examen de ce pli est renvoyé à M. Grosheintz.

8. *Nitrocelluloses, nitroglycérines et autres composés nitrés. Procédé d'analyse s'appliquant aux corps nitrés dans lesquels l'acide nitrique est déplacé par l'acide sulfurique.* Pli cacheté N° 901, du 9 juillet 1896. M. Bronnert passe en revue les méthodes usitées pour l'analyse de ces corps. Après en avoir fait ressortir les inconvénients, l'auteur décrit le procédé qu'il a adopté et auquel il reconnaît de sérieux avantages :

On dissout 0,15 gr. de nitrate de potasse pur et sec dans quelques gouttes d'eau. On ajoute 50 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et pur et une goutte de solution de diphénylamine.

Dans cette liqueur on fait couler une solution de sulfate stanneux jusqu'à décoloration complète. La réaction est très nette.

On peut employer le sulfate stanneux ou du sulfate double d'étain et de potassium en solution dans l'acide sulfurique de concentration moyenne.

L'examen de ce pli est confié à M. Wild.

9. *Réserves et conversions colorées sous couleurs diazoïques.* Pli cacheté N° 919, du 19 octobre 1896, de M. W. Pluzanski. — L'auteur prépare le tissu en β-naphtol avec nitrite de soude. On imprime du sel d'étain et soubasse avec une couleur contenant : 1° le sulfate de dianisidine ; 2° l'acide oxalique ; 3° une couleur basique. Ensuite on teint dans un bain diazoïque ; ou bien on imprime le sel d'étain sur tissu préparé en naphtolate de soude et en soubassant la dianisidine diazotée colorée par des couleurs d'aniline en solution acétique (auramine, vert brillant, violet cristal, etc.).

M. Alliston est chargé de l'examen de ce pli.

10. *Blanchiment du coton en deux minutes. Par l'action à la température de 220° d'une solution de soude caustique de colophane et de chaux éteinte, ou simplement de l'eau pure.* Pli cacheté N° 935, du 3 décembre 1896, de M. J.-J. Romann.

L'auteur décrit un appareil destiné à réaliser ce procédé.

Le pli est renvoyé à l'examen de M. Louis Zundel.

11. *Azoïques enveloppés sur fibres végétales et animales* au moyen du β-naphtol dissous dans l'acétine ou l'eau de savon. Pli cacheté Gassmann N° 905, du 24 juillet 1896. — M. Henri Schmid présente au Comité, sur cette question, le rapport suivant :

Messieurs,

L'auteur propose, dans le naphtolage des pièces destinées à la teinture ou à l'impression en diazo, de remplacer la soude, comme dissolvant du β-naphtol, par l'acétine ou par le savon de Marseille.

Il a ainsi en vue d'adapter la réaction génératrice des azoïques à la teinture des fibres animales qui ne supporteraient pas la présence de soude caustique dans le bain de plaquage.

Le procédé de production de colorants azoïques insolubles sur la fibre même est resté borné aux textiles végétaux, vu qu'on dispose d'assez de colorants rouges, grenats et autres qui, par suite de leur affinité naturelle, peuvent être appliqués directement sur soie et laine, sans qu'on soit obligé de passer par un procédé plus ou moins long et compliqué.

La proposition de l'auteur manque, par conséquent, d'un fond pratique, et je vous propose donc, Messieurs, de déposer le pli dans les archives. — Adopté.

12. *Cuirs. — Tannage au chrome. Demande de prix pour l'introduction dans la Haute-Alsace d'une nouvelle industrie.* — Les Comités de mécanique et de chimie ont désigné chacun deux de leurs membres pour examiner le bien-fondé de cette demande.

La Commission se compose de : MM. Léon Frey et Albert Kœchlin pour le Comité de Mécanique, Charles Weiss et Léon Bloch, pour le Comité de Chimie.

Le secrétaire donne lecture du rapport établi par la commission concluant à la prise en considération de la demande de MM. Chagué père et fils.

Le comité se rallie à ces conclusione et propose une médaille d'argent.

13. *Théorie de la teinture* (Neuere Farbentheorien) offert par l'auteur M. Carl G. Schwalbe.

14. *Traité-répertoire général des applications de la chimie.* — M. Jules Garçon offre à la Société industrielle le IIe tome de cette intéressante publication.

Note importante. — La Société industrielle prie les déposants de plis cachetés de ne faire figurer qu'une seule question dans un même pli.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE ROUEN

Séance du 15 novembre 1907

M. Blondel donne lecture de la réponse de M. du Boullay, au sujet du pli cacheté de M. de Perceval sur la filtration des flegmes. Prenant considération de cette lettre, le Comité demande le dépôt du pli de M. de Perceval aux Archives.

Le pli de M. G. de Bechi, sur un procédé pour la purification des pétroles au moyen de manganates alcalins, sera également déposé aux Archives.

M. H. David, d'Arcueil, demande la publication, dans le Bulletin, d'un procédé pour reconnaître le mercerisage des tissus de coton même teints. Le Comité vote l'impression en partie bibliographique de ce procédé intéressant, bien que déjà un peu connu.

Il est ensuite question des améliorations apportées à l'éclairage par incandescence, notamment d'un nouveau manchon pétrifié, auquel plusieurs de nos collègues reconnaissent de réelles qualités de solidité.

L'ordre du jour appelle la révision du Programme des Prix.

M. Blondel donne lecture de ce Programme. Quelques modifications de détail sont apportées, respectivement au prix XXI ; le Comité en modifie la rédaction comme suit : Médaille d'or pour un enlevage économique, etc. Le prix XXVII est à supprimer. La lecture des autres prix donne lieu à d'intéressantes observations de plusieurs membres. M. Blondel propose de mettre à l'étude un prix pour le classement des matières colorantes, qui deviennent de jour en jour plus nombreuses. Comme corollaire à ce classement, il est à souhaiter que les fabriques de matières colorantes veuillent bien ne pas encombrer le marché de produits portant des marques nouvelles et qui ne sont, en résumé, que des mélanges de colorants déjà connus.

M. Blondel veut bien se charger de la rédaction dans ce sens d'un vœu, dont il proposera l'adoption au Comité.

Il a paru également à M. Blondel que les prix de vente des nouveaux rongeants à l'hydrosulfite étaient disproportionnés avec ceux des matières employées à leur fabrication. Sur sa demande une Commission est nommée pour étudier les prix de revient de ces différents produits.

Font partie de cette Commission : MM. E. Blondel, O Piequet, Ch. Reber, Kœchlin, Michel.

LES PRIX NOBEL DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

Le lauréat du prix Nobel, pour la chimie, est Eduard Buchner. Né en 1860, Buchner fit ses études à Munich, sa ville natale, et après avoir travaillé quelque temps au laboratoire d'Erlenmeyer, il entra dans une fabrique de conserves. Il resta peu de temps dans l'industrie et, en 1884, après quatre années passées hors de l'Université, il revint travailler au laboratoire d'Adolf Baeyer. Il s'occupa en même temps de physiologie végétale et suivit le cours de Nägeli. Sa première publication a trait à l'influence de l'oxygène sur les fermentations ; il montre dans ses recherches que l'oxygène n'est pas un ennemi des fermentations bactériennes en particulier comme Pasteur avait cru pouvoir le supposer. En 1888, il publia sa dissertation sur la synthèse des dérivés du triméthylène. Après un court séjour à Kiel, où il va prendre la direction des travaux analytiques à l'Université, il reçoit le titre de professeur extraordinaire et va enseigner la chimie analytique et pharmaceutique à Tubingen. Dix ans plus tard, nous le retrouvons à Berlin, à la Landwirtschaftliche Hochschule, enseignant la chimie générale.

Les travaux scientifiques de Buchner sont de deux genres différents bien tranchés ; les uns ont trait à la chimie pure, les autres à la chimie des fermentations. Rappelons ses recherches sur les éthers diazoacétiques, le pyrazol, le phénylpyrazol et leurs dérivés, puis ses travaux sur les fermentations et l'action enzymatique dans les fermentations acétique et lactique. Ce sont, sans aucun doute, les recherches de ce dernier ordre qui ont amené l'Académie des sciences suédoise à lui décerner le prix Nobel pour la chimie.

Le physicien qui reçoit le prix Nobel cette année est Albert-Abraham Michelson. Né à Posen, en 1852, le lauréat du prix de physique fût amené de bonne heure à passer aux Etats Unis. Il fut d'abord officier dans la marine des États-Unis, ensuite il occupa le poste d'instructeur à l'Ecole navale d'Annapolis où il enseigna la physique et la chimie. D'Annapolis, il passa ensuite à New-York et à Washington. Sa carrière se continue dans l'enseignement et nous le voyons successivement, en 1881, à la *Case School of applied Sciences*, à Cleveland, puis, en 1889, à la *Clark University*, à Worcester et, en 1893, à Chicago.

Les travaux de Michelson sont presque exclusivement consacrés à l'Optique. Il y a su prendre une place aussi importante que Fizeau. Il a étudié tout spécialement les phénomènes d'interférences, tant seul qu'avec ses élèves, et les questions qui se rattachent à la chimie physique et à la structure atomique des corps.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

CINQUANTE-DEUXIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXII[e] — I[re] PARTIE

Livraison 794 FÉVRIER Année 1908

LA RÉPRESSION DES FRAUDES ALIMENTAIRES

Par M. P. Petit.

Au point de vue des chimistes, la loi de 1905 repose sur les trois principes suivants :

1° Expertise contradictoire ;

2° Méthodes d'analyse uniformes obligatoires pour tous les laboratoires agréés ;

3° Définition légale de l'aliment pur.

Ces trois principes sont excellents mais il existe dans leur application des lacunes dont quelques-unes sont graves, et je crois devoir signaler celles que j'ai pu observer.

Experts. — Au moment de la publication de la loi, j'avais demandé deux additions : la première, que le directeur du laboratoire agréé, ne pût jamais être désigné ni comme expert, ni comme tiers expert ; cela s'explique de soi-même ; en effet, la première analyse, qui détermine la poursuite, est signée par le directeur du laboratoire agréé, dont l'opinion est par conséquent faite et connue d'avance ; ce serait donc ridicule de lui confier ensuite, comme expert désigné par le juge d'instruction, un nouvel échantillon. J'espère qu'en pratique, il n'en est jamais ainsi, mais aucune disposition n'interdit le choix de cet expert, dont l'avis est certain.

Ma seconde suggestion tendait à ce que l'inculpé, voire même le juge, puissent choisir un expert inscrit à un tribunal quelconque ; cela se motive d'abord parce que dans chaque industrie, il y a des spécialistes, et ensuite parce qu'il y a des syndicats qui possèdent des experts attitrés et bien au courant.

Tout récemment le *Matin* a publié une lettre de M. le ministre de l'Agriculture, donnant satisfaction à ma deuxième requête, avec cette simple correction très juste, que les frais de déplacement de l'expert seraient toujours à la charge de l'inculpé qui l'aurait choisi.

Mais dans cette même lettre, il y a une déclaration très surprenante dont je cite le sens ; M. le ministre dit que l'on inscrit sur les listes des tribunaux les personnes honorables qui le demandent ; quant à leur compétence, c'est l'affaire des personnes qui choisissent ces experts. Mais si un inculpé choisit sur une liste, d'experts il n'est pas forcé de connaître d'avance la valeur de celui auquel il confie ses intérêts, et il est au contraire fondé à croire, qu'avant d'inscrire un expert sur la liste, l'autorité judiciaire s'est assurée de la capacité du candidat. Il arrive souvent, que le hasard seul guide le choix de l'inculpé, et s'il tombe sur un incapable, le principe très juste de l'expertise contradictoire est absolument faussé, ou bien alors, un tiers expert devant être désigné, l'affaire subit un retard, et les frais augmentent sans nécessité.

Nous espérons que les listes des tribunaux ne sont pas dressées comme le dit M. le ministre de l'Agriculture et que les chefs de Cour ne prennent pas, au petit bonheur, toute personne « honorable » à qui il viendrait fantaisie d'être expert.

Méthodes d'analyse. — Les méthodes sont uniformes et obligatoires pour tous les laboratoires agréés et c'est un grand progrès, mais par un scrupule exagéré, les experts restent libres entièrement du choix de leurs procédés d'analyse. Or, dans le domaine des matières alimentaires, presque tous les dosages sont conventionnels et non absolus, et les méthodes sont infiniment variées ; les unes sont bonnes, d'autres sont médiocres, d'autres enfin fausses. Or, il faut supposer que les méthodes imposées aux laboratoires agréés sont parmi les meilleures. Voilà donc un produit, analysé par deux experts, qui pourront prendre des méthodes quelconques, même médiocres ou douteuses, et conclure, à cause de cela, tout à fait faux.

Il semblerait logique que les experts soient astreints à indiquer d'abord les résultats obtenus

en utilisant les méthodes officielles, qui sont connues, mais en conservant la liberté d'ajouter ensuite toutes déterminations qu'ils jugeraient utiles, et avec des procédés à leur choix.

Cette obligation n'entraverait en rien l'indépendance des experts, mais elle empêcherait les contradictions entre les analyses et rendrait souvent inutile la tiers-expertise. Il est évident que si les résultats obtenus à l'aide des procédés officiels étaient concordants pour les deux experts, la conviction serait faite.

Définition de l'aliment pur. — Cette définition, publiée à l'*Officiel,* pour chaque aliment est donnée sous une forme forcément succincte ; on dit par exemple : « le vin est le produit de la fermentation de la vendange ou des raisins frais » ; on y ajoute une liste plus ou moins longue de tolérances, que nous n'avons pas à examiner ici et c'est tout.

Cette simple définition ne permet pas de déterminer, à elle seule, si un vin, par exemple, est pur, au sens légal du mot ; il faut, après avoir analysé l'échantillon, appliquer les règles d'appréciation, qui sont nécessairement des *moyennes* et celles-ci, malgré les très justes critiques dont elles ont été l'objet, constituent le seul mode d'appréciation possible pour des échantillons pris au hasard et de provenance indéterminée.

Le service central de la répression des fraudes a donc établi, pour chaque aliment, des règles d'appréciation qui, comme les méthodes d'analyses, sont uniformes et obligatoires pour tous les laboratoires agréés, mais les moyennes n'ont pas été publiées et elles font l'objet de circulaires confidentielles aux directeurs de laboratoires agréés.

La raison invoquée pour tenir ces règles secrètes, est que leur connaissance permettrait aux fraudeurs d'arranger leurs produits de façon qu'ils satisfassent aux moyennes officielles et échappent par suite à toute répression.

On nous permettra de considérer ce motif comme pratiquement peu sérieux : d'abord, les fraudeurs qui voudront vraiment connaître les moyennes, arriveront toujours à se renseigner et ensuite est-il admissible, qu'un commerçant ou un industriel, puisse être poursuivi comme fraudeur, en vertu d'une appréciation secrète ? C'est la négation même du principe de la discussion et de l'expertise contradictoire. Si, comme nous le pensons, ces moyennes ont été établies, aussi sérieusement que possible, elles n'ont pas à craindre le grand jour de la publicité, et c'est un singulier aveu d'impuissance que de se déclarer incapable de découvrir les fraudes, en utilisant des règles d'appréciation connues.

Mais en dehors de ces arguments, cependant sérieux, il faut considérer les très graves difficultés qui naissent de la procédure secrète, en ce qui concerne les moyennes officielles.

Les laboratoires agréés ont donc analysé un vin, par exemple, et, de par leurs moyennes, ils déclarent le vin mouillé, sans autres explication ; deux experts examinent à leur tour ce même échantillon ; chacun d'eux est légalement libre d'employer, et sans aucune indication ni justification, non seulement les méthodes d'analyse, mais encore les règles d'appréciation qui lui plaisent et alors le hasard seul préside au résultat final de la poursuite, que la fraude soit réelle ou imaginaire.

Précisons par des chiffres : Le Comité consultatif des arts et manufactures avait indiqué autrefois 12,5 comme le minimum de la somme alcool-acide dans un vin naturel ; d'autres ont indiqué 12, et il est loisible à un expert d'adopter 11. Supposons que le service central de la répression des fraudes ait fixé 13 pour cette même limite ; en outre, il y a une infinie variété dans la façon de calculer la somme alcool-acide, suivant que l'on prend l'acide total, ou seulement une partie de l'acide volatil avec l'acide fixe.

Le laboratoire agréé, trouve comme somme alcool acide 12,6, il déclare le vin mouillé ; si les deux experts utilisent la moyenne du Comité consultatif, ils concluent à un vin naturel.

Si, dans un autre cas, l'échantillon fournit une somme 12, il donnera encore lieu à des poursuites, mais suivant, les experts choisis, le vin sera considéré comme mouillé ou comme naturel.

On voit quelle confusion et quelle injustice vont régner ; le fonctionnement de la loi se trouve absolument faussé et, pour éviter un mal hypothétique, on provoque sûrement au mépris de la loi. En admettant, ce qui n'est guère possible, que les moyennes officielles restent secrètes pour les fraudeurs, ceux-ci auront très vite connaissance des moyennes appliquées par chaque expert, le premier procès les renseignant sans hésitation et ils régleront leur choix en conséquence ; cela leur sera encore facilité si l'inscription sur la liste des experts est faite d'après les idées exposées par M. le ministre de l'Agriculture. D'un autre côté, les juges d'instruction seront dans un embarras très grand ; en effet, après quelques poursuites, les juges sauront aussi les moyennes adoptées par chacun, de sorte qu'à l'avance, en désignant un expert, ils connaîtront le résultat. S'ils prennent l'expert X, celui-ci conclura au mouillage, et il y aura lieu à désigner un tiers expert ; suivant que ce dernier sera M. X ou M. Z, le produit sera déclaré naturel ou fraudé.

Ce n'est pas sérieux vraiment, et au lieu de l'expertise contradictoire, il ne reste plus qu'une

sorte de jeu avec des cartes connues d'avance, et bien pénible pour la conscience des magistrats. Ne verra-t-on pas des inculpés et leurs amis reprocher à un juge d'instruction de montrer de l'animosité, parce que l'expert désigné emploie une moyenne trop élevée, et inversement, ne pourra-t-on pas accuser un magistrat de trop de bonté, quand il désignera un expert à moyenne basse ?

Bientôt sans doute, le nom de chaque expert sera accompagné d'une marque spéciale indiquant que ses moyennes marchent ou non avec celles des laboratoires agréés.

Un tel gâchis n'est vraiment pas digne de la pensée qui a présidé à la promulgation de la loi sur les fraudes, et si je le signale avec quelque vivacité, c'est que je désire très sincèrement collaborer à la répression de la fraude réelle, que je ne veux pas voir cette loi utile sombrer dans le ridicule ou l'injustice.

Tout cela serait évité, si l'on renonçait à ces moyennes secrètes, qui ne seront bientôt inconnues que des experts, et si l'on adoptait les quelques modifications énoncées plus haut, savoir :

I. La liste des experts ne doit comprendre que des personnes d'une compétence effective et, mieux encore, spécialisées chacune dans un petit nombre de branches.

II. Les experts doivent employer les méthodes d'analyses officielles, avec liberté d'adjoindre aux résultats fournis, d'autres déterminations faites par les procédés à leur convenance.

III. Les régles d'appréciation et moyennes officielles sont insérées à l'*Officiel*, et les experts doivent les appliquer aux résultats trouvés par eux par les méthodes obligatoires.

Ils sont libres d'indiquer ensuite d'autres règles, mais en citant les références ou justifications de ces règles ou réactions.

IV. Quand les experts donneront une conclusion différente de celle qui découle des moyennes officielles, ils devront indiquer dans leur rapport les raisons qui motivent leurs conclusions.

Enfin, et ceci est un desideratum, que nous avons peu d'espoir de voir pris en considération, il serait très souhaitable que les moyennes officielles fussent accompagnées, lors de leur insertion à l'*Officiel*, de tableaux ou de rapports justificatifs, de façon à ce que le service central puisse tenir compte des observations fondées qui pourraient lui être adressées.

Comme complément de cet article nous croyons devoir publier la partie suivante de la lettre d'un expert de nos abonnés auquel nous avions demandé son avis à ce sujet :

« Personnellement, je n'accepte que les analyses de vins, cidres, bières, alcools et farines, et *si j'en accepte c'est uniquement pour réduire dans la mesure du possible les dénis de justice qui* se produisent constamment. Dernièrement encore, j'ai vu un minotier poursuivi pour addition de riz, et l'expert du juge tout comme moi a constaté qu'il n'y en avait aucune trace. L'impéritie du laboratoire agréé ayant fait la première analyse a donc causé un préjudice certain, car tout le monde sait les noms des inculpés, et cependant tout était faux dans l'analyse qui avait déterminé cette poursuite. Pour les vins, c'est la même chose : en outre on les garde si longtemps avant de les remettre aux experts, que l'état du liquide est certainement modifié.

« C'est une véritable comédie qui se joue et qui serait risible si bien des commerçants ou industriels n'en souffraient pas cruellement, et la fameuse loi sur les fraudes a en réalité été inspirée par le désir de réclame pour Ruau, et par le désir de caser un certain nombre d'agronomes ou d'amis dans les laboratoires agréés, beaucoup de ceux-ci ne faisant presque rien parce qu'ils n'inspirent aux intéressés aucune confiance. Dernièrement encore, un fabricant de confitures voulait savoir, si le sucre inverti lui étant interdit, il pouvait employer de la gélose pour empêcher la cristallisation : comme ce n'est pas mon métier, je l'engageais à s'adresser au laboratoire agréé, et il me répondait : « Vous savez bien qu'on n'y fait pas les analyses et qu'on inscrit les chiffres après avoir rédigé la conclusion ». C'est gentil, n'est-ce pas.

« Le malheur aussi, c'est qu'après avoir réuni une commission consultative où il y avait des gens sérieux à côté de fumistes, les premiers s'en sont désintéressés de sorte que l'on a pu manigancer en toute liberté ».

En présence de ces avis, une réforme s'impose en ce qui concerne et le recrutement des experts et leur *spécialisation*, dont parle M. P. Petit dans son article. Le mot spécialisation est une façon détournée de dire que les juges doivent choisir des experts qui connaissent la partie sur laquelle ils sont appelés à donner un avis. Il y a quelques années, un de nos abonnés, teinturier dans les environs de Paris, tomba entre les griffes d'un de ces experts chimistes que feu Moissan fit agréer, alors que par le recrutement au concours, il serait resté toute sa vie à la porte des tribunaux. M. J. Persoz, qui reconnaîtra le personnage, dut être appelé comme contre-expert pour relever les âneries de cet expert qui n'avait pas eu la conscience de se récuser dans la circonstance. (N. D. L. R.).

REVUE DES MATIÈRES COLORANTES NOUVELLES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par **M. Frédéric Reverdin** (1).

Nouveaux colorants de l' " Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation ", à Berlin. (Succursale à Saint-Fons) (Rhône.)

Jaune au Soufre G extra

Ce colorant est facilement soluble et égalise bien.

On l'emploie, par la méthode habituelle pour la teinture des couleurs au soufre, dans un bain renfermant du sulfure de sodium.

Il donne des nuances jaune pur, très vives et tirant moins sur le rouge que les anciennes marques de Jaune au soufre R extra.

Pour développer complètement la nuance, les fabricants recommandent d'ajouter au dernier bain de lavage de l'acide acétique ou de l'acide formique.

Les teintures obtenues avec le colorant en question se distinguent, en premier lieu, par une remarquable solidité au lavage, elles possèdent également une bonne solidité à la lumière, aux acides, au fer à repasser et au magasinage, elles résistent aussi très bien au chlore.

Le *Jaune au soufre G extra* peut être utilisé pour la teinture de toutes les marchandises de coton en vue de la production de nuances jaunes et solides, ainsi qu'en mélange avec les autres colorants au soufre pour l'obtention des nuances mode. On peut aussi l'employer pour la teinture du lin, de la ramie et des autres fibres végétales.

La bonne solubilité de cette couleur ainsi que son pouvoir égalisant la font recommander pour la teinture en appareils.

Rouges foulon 6BA, 4BA et GA

Ces trois nouveaux colorants pour laine, teints en bain faiblement acidulé à l'acide acétique, sans fixage, donnent des nuances allant du cramoisi jusqu'au rouge jaunâtre, excessivement solides au lavage.

Ces Rouges sont recommandés pour la teinture de la laine à tricoter, des articles de bonneterie, des peignés, de la laine en ruban ; on peut aussi les employer pour les lisières et fils d'effets, ainsi que pour les articles qui seront soumis à un fort lavage, à un léger ou même à un moyen foulonnage.

Ces colorants tirent en bain neutre d'une manière satisfaisante, ce qui permet de les utiliser pour la teinture de la laine en un seul bain.

On dissout dans l'eau bouillante.

On garnit le bain avec 10 °/₀ de sulfate de soude cristallisé, puis on entre la laine vers 60-70° et on chauffe lentement jusqu'à l'ébullition. Après une demi-heure d'ébullition, on ajoute, suivant la hauteur de la nuance, 2 à 4 °/₀ d'acide acétique à 30 °/₀ et on fait bouillir encore une demi-heure.

Les fibres végétales ne sont pas colorées.

La solidité est très bonne au lavage et au foulonnage léger, au décatissage et au repassage ; elle est assez bonne aux alcalis ainsi qu'à la lumière et à l'air ; elle est bonne aux acides et à la transpiration ainsi qu'au frottement. La nuance, et spécialement celle qui a été produite avec la marque 6BA, jaunit légèrement au soufrage.

Violet Colombie 2B

Cette nouvelle marque est un colorant substantif qui fournit des nuances beaucoup plus bleuâtres que l'ancien *Violet Colombie R ;* il peut s'employer pour obtenir toute la gamme des violets depuis l'héliotrope jusqu'au corinthe et, en outre, mélangé à d'autres colorants substantifs, il convient parfaitement pour les tons mode.

On teint avec ce produit, comme avec les autres colorants substantifs, en bain bouillant additionné de sulfate de soude ou de sel marin et d'une petite quantité de soude ou de savon.

---

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, **1907**, p. 522. Nous rappelons que cette *Revue* que nous publions depuis **1893** (p. 257) dans ce *Journal*, est un extrait que nous donnons « sans garantie » des circulaires et cartes d'échantillons qui nous sont envoyées par les Fabriques mentionnées ; nous y joignons une tabelle indiquant les principales réactions observées avec ceux des produits qui nous sont soumis et permettant, en une certaine mesure, d'identifier les colorants dont il a été question.

La solidité est bonne à la lumière, au frottement et aux acides, l'acide acétique ne fait pas changer la nuance et l'acide sulfurique dilué la fait un peu bleuir. Les teintures ne sont que légèrement rougies par les alcalis et elles rougissent aussi un peu, mais passagèrement, au repassage, au calandrage et au séchage à chaud. La solidité au lavage est comme celle des colorants substantifs en général et la solidité au chlore est médiocre.

Le *Violet Colombie 2B* teint la laine et la soie en ton un peu plus rougeâtre que le coton ; en nuançant avec un peu de *Violet de Guinée S4B*, on peut néanmoins obtenir une nuance très uniforme.

Bleus Tzarine 2BX et RX

Ces Bleus sont des colorants pour laine qui sont analogues aux précédentes marques 2B et R ; ils sont cependant encore un peu plus solides à la lumière et donnent, surtout en bain neutre, des nuances encore plus pures.

Leur propriété de teindre la laine en bain neutre, en laissant le coton complètement blanc, fait que l'on peut recommander leur emploi pour la teinture de la mi-laine en un seul bain. S'il s'agit d'articles exigeant une bonne solidité au lavage et aux alcalis, on les teindra en bain légèrement acidulé à l'acide acétique.

Pour dissoudre, on fera bien de délayer tout d'abord, avec très peu d'eau, le colorant et de verser cette pâte dans dix fois son poids d'eau bouillante en agitant soigneusement.

On teint, de la façon habituelle, en bain neutre additionné de 10-20 % de sulfate de soude cristallisé ; on entre vers 70°, on chauffe jusqu'à l'ébullition et on fait bouillir pendant une heure.

Si l'on teint en bain acide, on entrera la marchandise vers 60° et on n'ajoutera d'abord que la moitié de la quantité nécessaire d'acide acétique ; on introduira le reste après une demi-heure d'ébullition.

Noirs solides au chrome PF, P4B, PB, PT

Ces colorants, disent les fabricants, satisfont aux plus hautes exigences de solidité et réunissent tous les avantages des noirs recommandés pour la teinture de la laine en nuances solides.

Ils sont très solubles, insensibles au calcaire de l'eau et donnent des nuances très unies et bien pénétrées ; les acides ne les précipitent pas de leurs solutions, de sorte que leur teinture, même en appareils mécaniques, n'offre pas de difficultés.

Les nuances obtenues sont excessivement solides au foulon, à la lumière, à l'air et supportent le potting, car en l'absence d'acides, elles ne dégorgent pas même dans l'eau bouillante.

Les effets de coton, soie artificielle, ramie, restent parfaitement blancs ; les effets de soie ne sont que très peu teintés.

Procédé de teinture. — La dissolution se fait rapidement et complètement dans l'eau bouillante.

Pour teindre, on garnit le bain avec :

Colorant	6-12 %
Sulfate de soude cristallisé	10 »
Acide sulfurique	2- 3 »

ou bien

Acide formique à 95 %	2- 3 »

On entre la laine vers 50° et on chauffe lentement jusqu'à l'ébullition que l'on maintient pendant 1 heure jusqu'à ce que le bain soit presque épuisé (l'épuisement complet ne pourrait s'obtenir qu'avec un excès d'acide qui nuirait à la nuance et qu'il faut, par conséquent, éviter), puis on ajoute : 2 1/2-4 % de bichromate de potasse et on fait bouillir encore trois quarts d'heure.

Pour la teinture en appareils ou si l'on teint de la laine délicate, il faut ajouter de l'acide sulfurique en deux fois ou mieux encore opérer comme il suit. Garnir le bain avec :

Colorant	6-12 %
Acide acétique	4- 8 »
Sulfate de soude	10 »

entrer la laine vers 50-60°, chauffer jusqu'à l'ébullition, faire bouillir une demi-heure et ajouter en deux fois : 1 1/2-2 % d'acide sulfurique ou d'acide formique à 95 % (ne pas verser l'acide pur dans le bain, mais avoir soin de le bien diluer) ; faire bouillir jusqu'à ce que le bain soit épuisé. Enfin, traiter pendant trois quarts d'heure dans le même bain avec 2 1/2-4 % de bichromate de potasse.

Le chromatage peut également se faire en bain neuf avec 2 1/2-4 % de bichromate et 3-5 % d'acide acétique.

Si l'on teint sur appareils en cuivre, il faut ajouter au bain, dix minutes avant de verser le colorant, 0,2 gr. de sulfocyanure d'ammonium par litre. En présence du fer, le colorant se détruit.

A une température plus basse que l'ébullition, il se produit, avec beaucoup de sortes de laines, une teinture irrégulière de la fibre. La laine carbonisée doit être bien neutralisée au carbonate de soude.

Nouveaux colorants des " Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer et C° ". Succursale à Flers-par-Croix (Nord).

JAUNE CHLORAMINE RC

Cette marque donne des nuances plus pures et plus rougeâtres que l'ancien colorant C ; elle lui est à peu près équivalente au point de vue de la solidité et des propriétés tinctoriales.

Les nuances obtenues sont spécialement solides au chlore et à la lumière ; les tons clairs sont aussi solides au lavage.

Le Jaune Chloramine RC se prête bien au nuançage du coton en fils ou en pièces ; on le recommande aussi pour la teinture de la mi-soie et de la mi-laine, car il se fixe également sur les deux fibres.

On teint le coton, suivant la richesse de la nuance à obtenir, en bain additionné de 1-2 % de soude calcinée et 15-20 % de sel de Glauber cristallisé (5-10 % de sel marin).

Pour la teinture de la mi-laine, on emploiera 20-40 % de sel de Glauber et pour celle de la mi-soie, 10 % de savon, 0,5-1 % de soude calcinée et 15-30 % de sel de Glauber cristallisé. On teint à 90° environ.

ROUGE ALGOL B EN PÂTE

Ce nouveau colorant est une couleur pour cuve à hydrosulfite ; il fournit un rose ou un rouge à reflet bleuâtre doué d'une remarquable solidité. Les nuances obtenues avec ce produit sont complètement solides au chlore, solides à la lumière, très solides au lavage, à l'ébullition et aux alcalis.

On recommande le Rouge Algol B pour la teinture du fil de coton et de la pièce. Sa facile solubilité et son pouvoir égalisant le rendent aussi particulièrement propre à la teinture sur appareils.

Procédé de teinture pour 100 *kilogrammes de coton.* — Pour teindre à 5 % ou à 20 %, on ajoute en remuant 5-20 kilogrammes de couleur dans 50 litres d'eau à 30-40°, puis 20 litres de lessive de soude à 30° Bé et 20-40 litres d'une solution d'hydrosulfite de soude (hydrosulfite concentré Badische Anilin und Soda Fabrik), ce qui provoque en peu de temps la dissolution de la matière colorante. On introduit dans un bain froid d'environ 1 800 litres, 2 litres de la solution d'hydrosulfite, puis la solution colorante ci-dessus et enfin 40-60 kilogrammes de sel de Glauber en solution aqueuse.

On teint trois quarts d'heure à une heure à froid.

Après teinture, on tord bien, on lave directement les nuances claires et l'on suspend environ un quart d'heure pour les nuances foncées avant de laver ; on avive dans de l'eau légèrement acidulée par l'acide sulfurique (1-2 centimètres cubes d'acide sulfurique à 66° Bé par litre d'eau), on lave encore une fois, puis on savonne à chaud.

ECARLATE DIAZOÏQUE BRILLANT 5 BL EXTRA

Cette nouvelle marque est recommandée à cause de sa bonne solubilité, pour la teinture du coton sans filé, du Kops, etc., sur appareils. Elle donne de très jolies nuances rouges et brillantes avec un reflet plus bleuâtre que la marque 2 BL extra concentré.

On teint avec ce produit et on développe de la même manière qu'avec les autres marques de la même série (voir à ce sujet nos précédentes *Revues*).

ALIZARINASTROL G

L'Alizarinastrol G se distingue de la marque B par une nuance sensiblement plus verdâtre. On recommande ce colorant pour nuancer d'autres couleurs du même genre pour les articles pour dames et pour messieurs.

Sa grande solidité à la lumière et sa bonne résistance aux alcalis, permettent de l'employer aussi spécialement pour la teinture des tapis de fil. On le recommande encore pour la teinture de la mi-laine, car elle se fixe également sur les deux fibres.

On teint en bain additionné de 10 % de sel de Glauber et 3-5 % d'acide sulfurique ou de 10-15 % de préparation au tartre.

La nuance directe est d'un bleu verdâtre.

BLEU PARA G ET R

On teint avec ces deux colorants, qui sont des couleurs à développement, à la manière habituelle, dans le Jigger ou dans la cuve, en bain additionné de sel de Glauber et de soude, puis après avoir lavé et séché on développe la nuance avec la p-nitraniline diazotée.

La marque G donne un Bleu marine tirant sur le vert, et la marque R un Bleu marine tirant sur le rouge ; la résistance au lavage est bonne et la solidité, à la lumière, moyenne.

Les teintures peuvent être rongées avec succès, au moyen de la Rongalite C ; avec les rongeants aux sels d'étain on obtient des effets faiblement jaunâtres, avec la poudre de zinc du blanc pur, et avec les rongeants oxydants de l'orange.

Ces colorants sont recommandés pour les mélanges avec le Brun Pluton R et les Verts Para B et G.

Indigo Katigène CLG extra

Cette marque nouvelle se distingue de la marque CL extra par une nuance sensiblement plus verdâtre. Les teintures obtenues par ce colorant possèdent les mêmes qualités de solidité que celles produites avec la marque CL extra qui sont excellentes.

La solidité au chlore est même meilleure que celle de la moyenne des couleurs au soufre.

On peut employer cette couleur soit seule, pour produire des tons indigo vifs, soit en combinaison pour nuancer en vert un indigo katigène rougeâtre.

Pour teindre avec ce produit, on le dissout dans la quantité double de sulfure de sodium, on ajoute au bain chauffé à 40-50° du sel marin ou du sel de Glauber, puis le Renforçateur B pour couleurs katigènes. On teint pendant une heure, puis après la teinture on tord, on suspend 1/2-1 heure et on lave.

Bleu Brillant Solide 2 G

Cette nouvelle marque fournit une nuance très pure, tirant sur le vert, douée d'une solidité à la lumière aussi remarquable que la marque B. Les deux marques surpassent au point de vue de la solidité à la lumière tous les bleus substantifs et même les marques si solides de Bleu Benzo solide.

On peut employer, vu ses qualités, le Bleu Brillant Solide 2 G, seul ou en combinaison avec la marque B, pour teindre en un bleu très vif le coton sans filé, le fil ou la pièce. Cette nouvelle marque égalise en outre extrêmement bien.

On teint en bain additionné de :

	Sel de Glauber cristallisé	20-40 %
ou de		
	Sel marin	10-20 »
et de		
	Soude calcinée	1-2 »

Vert Brillant Pur G

Ce colorant pour coton se distingue par une nuance extrêmement pure. On teint avec ce produit comme avec le Bleu Brillant Pur, c'est-à-dire en bain additionné de sel de Glauber ou de sel marin (sans soude) et de 1-2 % d'acide acétique.

Le Vert Brillant Pur G est spécialement recommandé pour la teinture du coton sans filé et du fil, lorsqu'on désire surtout la pureté de la nuance.

Brun Algol B en pâte et Bleu Algol 3 G en pâte

Ces deux colorants font partie de la série des couleurs que l'on emploie sur cuve à l'hydrosulfite d'après le procédé qui sera indiqué plus loin.

Le *Brun* fournit des tons brun foncé et le *Bleu* se distingue de l'ancienne marque CF en ce qu'il communique, spécialement dans les tons clairs, un très joli reflet verdâtre.

Les deux produits sont caractérisés par une très grande solidité à la lumière et au lavage.

On les recommande pour la teinture du fil et de la pièce.

Procédé de teinture. Bleu algol 3 *G en pâte.* — On teint dans la cuve d'hydrosulfite et de lessive de soude. On ajoute au bain chauffé à 40° Bé 20 centimètres cubes de lessive de soude à 30° Bé par litre ; cette quantité est la même, qu'il s'agisse de nuances foncées ou de nuances claires.

On ajoute ensuite, suivant l'intensité de la nuance à obtenir, 10-20 centimètres cubes de la solution d'hydrosulfite concentré de la Badische Anilin und Soda Fabrik, ou 20-40 centimètres cubes d'hydrosulfite à 17° Bé.

La matière colorante, remuée avec cinq ou dix fois sa quantité d'eau, est introduite à travers un tamis dans le bain où elle se dissout lorsqu'on remue avec précaution. Aussitôt que la solution est complète, on introduit la marchandise bien mouillée à 40° ; on manœuvre pendant 10 minutes, puis on chauffe lentement le bain à 50° au plus et l'on teint à cette température, toujours dans le bain même, pendant 1/2-3/4 d'heure.

Après la teinture, on presse bien la marchandise et on rince aussitôt. On ajoute au bain de lavage 1/2-1 centimètre cube d'hydrosulfite par litre.

Enfin, on passe à l'acide dans un bain renfermant 10-20 centimètres cubes d'acide sulfurique à 66° Bé par litre d'eau, on rince bien et on savonne à l'ébullition.

Brun Algol B en pâte. — Outre le procédé de teinture à la cuve d'hydrosulfite, on peut employer pour teindre avec ce produit le procédé suivant :

On ajoute au bain chauffé à 50°, suivant l'intensité de la nuance, par litre :

Lessive de soude à 30° Bé	30-40 c. cubes
Dextrine ou sucre de raisin	10-40 grammes
Sel de Glauber	20-30 »

puis la quantité voulue de matière colorante en pâte avec de l'eau. On introduit la marchandise bien mouillée, on porte la température à l'ébullition, en faisant bien tirer et dans l'espace d'une demi-heure, puis on laisse encore bouillir modérément pendant 1/2-3/4 d'heure. On rince aussitôt, on passe en bain acide renfermant 1 centimètre cube d'acide sulfurique concentré à 66° Bé, par litre, on rince de nouveau et on savonne à chaud.

Brun Jaune Katigène O extra et Brun Jaune Katigène R extra

Ces deux produits sont deux nouvelles marques de colorants au soufre que l'on emploie de la manière habituelle.

La marque O se distingue par un très fort rendement. Un traitement après teinture aux sels métalliques qui rend la nuance un peu plus terne est à peine nécessaire, car la solidité au lavage et à l'ébullition est déjà très bonne dans la teinture directe.

La nuance obtenue est plus rouge et plus pure que celle de la marque 5 G extra. On recommande ce produit pour l'obtention de nuances cuir, bronze et brun, pour la teinture de toutes sortes de marchandises de coton pour lesquelles on exige une grande solidité au lavage et à l'ébullition.

Quant à la marque R extra, elle est sensiblement plus riche et de nuance un peu plus jaune que la marque R.

Les teintures directes faites avec ce produit sont d'une bonne solidité au lavage et à l'ébullition, en sorte que le passage après teinture aux sels métalliques, qui ternit un peu la nuance, est aussi à peine nécessaire.

On recommande la marque R extra à cause de son fort rendement et de la vivacité de sa nuance pour la production des tons bruns et brillants sur coton sans filé, sur fils et sur pièces, toutes les fois que la pureté de la marque R et G extra n'est pas suffisante. Elle est aussi recommandée à cause de sa faculté d'égalisation comme couleur à combinaison pour l'obtention de tous les tons mode, olive et autres.

Noir mi-laine G

Comme son nom l'indique, ce colorant noir est spécialement destiné à la teinture de la mi-laine. Il teint le coton et la laine en bain neutre de sel de Glauber dans la même nuance. Cependant, comme il possède la remarquable propriété de teindre le coton d'une manière plus intense que la laine, on peut, en le combinant avec des colorants noirs pour laine, tirant en bain neutre, obtenir de très jolis noirs, bien unis, avec un revêtement de coton plus foncé.

Ce colorant est facilement soluble, il est solide aux acides, égalise très bien et peut être recommandé, à cause de cette propriété, pour la teinture des étoffes de confection de mi-laine pour dames. On peut aussi l'employer avec avantage pour la teinture des vêtements déjà portés.

On teint avec ce produit, comme avec les couleurs de benzidine, c'est-à-dire en bain additionné de 20-30 % de sel de Glauber cristallisé.

Noir mi-laine N

Ce noir possède la faculté de teindre fortement le coton en laissant la laine peu teinte.

On teint avec ce produit, comme d'habitude, en bain additionné de 20 % de sel de Glauber cristallisé et de la quantité nécessaire de Couleur Neutre pour Laine, pour nuancer la laine.

On obtient avec ce colorant, contrairement au résultat que donnent en général la plupart des noirs mi-laine ou substantifs, un noir foncé, vif et fleuri.

Le Noir mi-laine N est recommandé spécialement pour la teinture en Bleu Marine et en Bleu foncé sur la laine artificielle renfermant du coton.

On peut le combiner non seulement avec le Violet acide et le Violet alcalin, mais aussi avec les colorants plus foncés et plus solides à la lumière, comme le Bleu solide pour laine, la Sulfone-cyanine, etc.

Noirs Katigènes 2 R extra et B

La Marque 2 R extra est de nuance rougeâtre et d'une très facile solubilité. Les nuances obtenues directement avec ce colorant sont d'une grande solidité. On peut l'employer soit pour

produire un noir à reflet rougeâtre, soit en combinaison pour nuancer un noir verdâtre.

Quant à la marque B, elle est très concentrée et peut aussi être employée pour les teintures directes. Elle donne un très joli noir bleuâtre.

Ces deux colorants s'emploient par la méthode habituelle pour la teinture des couleurs au soufre dont il a déjà été souvent question dans notre *Revue*.

Noir Diamant A

Ce nouveau produit fournit un joli noir foncé très solide. Il présente l'avantage de pouvoir être employé directement, en présence d'acide sulfurique, ce qui permet d'obtenir des teintures bien égales et d'une bonne pénétration.

Pour teindre avec ce produit, on ajoute au bain 10-20 $^0/_0$ de sel de Glauber cristallisé et 2-3 $^0/_0$ d'acide sulfurique, on entre la marchandise à 80° environ, on porte lentement à l'ébullition, on ajoute encore 1-2 $^0/_0$ d'acide sulfurique et on fait bouillir jusqu'à épuisement du bain. Ensuite, suivant la force de la nuance, on traite encore à l'ébullition avec 1,5-2 $^0/_0$ de bichromate de potasse, pendant 30-40 minutes.

Lorsqu'on teint dans des appareils en cuivre, il faut avoir soin d'ajouter 1/4-1/2 gr. de Sulfocyanure d'ammonium par litre de bain.

Noir Pluton foulon B

Ce colorant est destiné à la teinture du coton dans le foulon et de certains tissus mi-laine ; le mode d'emploi très simple permet d'utiliser ce produit pour les articles bon marché. Il a le grand avantage de laisser la laine presque complètement incolore.

On dissout la matière colorante dans le moins d'eau bouillante possible, on introduit la quantité de savon nécessaire pour le foulonnage, puis on verse le tout sur la marchandise à teindre. On foulonne comme d'habitude, puis on laisse après la marchandise encore 1-2 heures dans le savon. On lave ensuite avec beaucoup d'eau, et on teint la laine avec une couleur acide, en bain additionné de 10 $^0/_0$ de sel de Glauber cristallisé et de 3-5 $^0/_0$ d'acide sulfurique.

Couleur Benzidine sur tissu coton (Carnet d'échantillons)

On trouve dans ce carnet les différentes nuances que l'on peut produire sur tissu de coton avec les couleurs Benzidine de la maison ci-dessus.

Comme procédés de teinture, il est indiqué que la teinture avec les colorants Benzidine se fait près du bouillon en observant une proportion de bain de 1 : 20. Pour les nuances claires, on ajoute au bain de teinture 20 $^0/_0$ de sulfate de soude cristallisé (10 $^0/_0$ calciné) et 2 $^0/_0$ de soude cristallisée (0,75 $^0/_0$ calcinée) ; pour les nuances foncées, les additions doivent être doublées. On peut employer également les autres additions usuelles telles que le sel marin, phosphate de soude, borax, etc.

Lorsqu'on emploie pour la teinture les Benzo Bleu Marine B, Benzo Bleu Noir G, Benzo Bleu Noir au chrome B, Benzo Noir au chrome B et N ainsi que tous les Noirs Pluton, il convient d'ajouter un peu plus de soude.

Les Chrysamines G et R et le Benzo Jaune solide 5 GL se teignent sur bain garni avec 2-3 $^0/_0$ de phosphate de soude, 2-3 $^0/_0$ de savon de Marseille et 10 $^0/_0$ de sulfate de soude cristallisé.

Les Bleus Ciel brillant G et 5 G se teignent en bain additionné de sulfate de soude (sans soude) ; il est bon d'ajouter encore 1-2 $^0/_0$ d'acide acétique.

Nouveaux colorants de la " Manufacture Lyonnaise de matières colorantes ", à Lyon.

Olive jaune Immédiat G

Ce colorant est un complément de la série des Olives Immédiats, qui se distingue par un ton jaunâtre intense, un pouvoir colorant très grand et une solidité à la lumière et au lavage remarquable même en teinture directe.

Il unit bien et convient pour la production de nuances de toutes sortes, très solides, ainsi que des nuances Khaki. Il est intéressant pour toutes les branches de la teinture du coton ; il convient spécialement pour la teinture sur appareils.

L'*Olive jaune Immédiat G* est un colorant au soufre et s'emploie donc en teinture par la méthode déjà souvent décrite pour cette classe de colorant, soit en bain additionné de sulfure de sodium calciné, de carbonate de soude et de sel marin ou de sulfate de soude calciné.

La solidité à la lumière, déjà excellente en teinture directe, est encore considérablement augmentée par un traitement avec :

Bichromate de potasse	1 1/2 %
Sulfate de cuivre	1 1/2 »
Acide acétique	3 »

Gris solide Diamine RN

Ce Gris se distingue par sa belle nuance d'un gris pur et par son pouvoir égalisant. Il convient très bien pour la production sur coton de nuances grises et mode de toutes sortes.

Il servira pour toutes les applications de la teinture du coton et peut également être employé dans des appareils mécaniques.

On teint au bouillon pendant 1/2-1 heure par la méthode habituelle pour les couleurs Diamines, en bain additionné de 1/2-1 % de carbonate de soude et suivant l'intensité de la nuance de 10-20 % de sulfate de soude ; lorsqu'on teint dans des récipients de cuivre, il faut supprimer l'addition du carbonate de soude.

La solidité au lavage est bonne en teintes claires et moyennes. La nuance rougit par la touche avec de l'acide acétique à 50 %, mais elle revient après lavage. La solidité au soufre est bonne ; la nuance est légèrement plus rougeâtre après lavage.

Brun Anthracène au chrome SWN

Ce Brun, qui est d'une excellente solidité et d'un unisson remarquable, peut servir aussi bien pour la production des teintes brunes directes que pour le nuançage des tons « mode ».

On teint soit en un seul bain, soit sur mordant de chrome.

1° *Teinture en un seul bain.* — On teint en bain additionné de 10 % de sulfate de soude, 1-3 % d'acide sulfurique en commençant à 40-50°, puis on chauffe au bouillon que l'on maintient pendant une heure et on passe au bichromate de la manière habituelle.

Il faut éviter d'ajouter une quantité d'acide sulfurique plus forte que celle qui est indiquée ci-dessus ; en revanche, on peut avantageusement teindre aussi avec de l'acide acétique dont il suffit d'employer environ 6 % pour des nuances foncées.

2° *Teinture sur mordant de chrome.* — On mordance la laine pendant 1 1/4-1 1/2 heure au bouillon avec 2-4 % de bichromate de potasse et 1-2,5 % de tartre et on teint ensuite en bain frais ; on commence vers 40-50° en bain additionné de 2 % d'acide acétique, on chauffe au bouillon et on teint au bouillon pendant 1 1/4-1 1/2 heure ; pour épuiser complètement le bain, on ajoute tout au plus encore 2-4 % d'acide acétique.

Brun Diamine MR

Ce Brun est un peu plus terne et plus rougeâtre que la marque M dont il possède la solidité au lavage et aux acides. Copulé avec le Nitrazol C, il fournit des nuances pleines, vives, très solides au lavage et aux acides.

Destiné à la teinture du coton, il convient aussi très bien pour celle de la mi-laine et de la mi-soie.

On teint le coton au bouillon dans un bain additionné de 1/2-1 % de carbonate de soude et de 10-20 % de sulfate de soude ou de sel marin, suivant l'intensité de la nuance.

La mi-laine se teint au bouillon en bain additionné de sulfate neutre de soude (20 grammes par litre). Enfin on teindra de préférence la mi-soie au bouillon avec addition de 5-10 grammes de sulfate de soude et de 2-3 grammes de savon par litre de bain.

Prune Immédiat S

Ce colorant se rapproche beaucoup comme propriétés du Marron Immédiat B concentré, mais il donne des tons plus violets et plus ternes. Les fabricants le recommandent principalement pour la production de nuances prune foncées et de bruns foncés violacés, qui peuvent être au besoin remontés avec des colorants basiques.

On peut l'employer pour toutes les applications de la teinture du coton, spécialement pour la teinture dans les appareils mécaniques.

La solidité au lavage est très bonne, elle est bonne au soufre et aux acides.

Voici les procédés de teinture indiqués par les fabricants pour les différentes marchandises de coton.

Coton en Flottes. — On teint dans des cuves ordinaires en bois, munies de rouleaux presseurs et en se servant de préférence de bâtons coudés. Le bain comporte 20-25 fois le poids de la marchandise. Pour 50 kilogrammes de coton :

	1er bain	Bains suivants
Prune Immédiat S	2- 6 kilogrammes	1 1/2-4 kilogrammes
Sulfure de sodium cristallisé	2- 6 »	1 1/2-4 »
Carbonate de soude calciné	2- 5 »	1/2-1 »
Sel marin ou sulfate de soude calciné	2-20 »	0-4 »

On teint au bouillon pendant environ une heure, on exprime, on rince et on sèche.

Coton en bourre. — On teint dans un bain dont le volume équivaut à 20 fois le poids du coton, avec les mêmes proportions de colorants et autres ingrédients pour le premier et pour les bains suivants, que pour le coton en flottes.

Coton en pièces. — On teint de préférence sur un jigger muni de rouleaux presseurs.

	1er bain	Bains suivants
Prune Immédiat S	5-12 gr. par litre	3-8 % du poids du tissu
Sulfure de sodium cristallisé	5-12 » par litre	3-8 » du poids du tissu
Carbonate de soude calciné	3 » par litre	1/2-1 » du poids du tissu
Sulfate de soude calciné ou sel marin	5-20 » par litre	0-5 » du poids du tissu

On teint au bouillon pendant à peu près une heure, on exprime et on rince immédiatement ensuite dans l'eau froide.

Teinture sur appareils mécaniques

	1er bain	Bains suivants
Prune Immédiat S	5-12 % du poids du coton	3-8 % par litre de bain
Sulfure de sodium cristallisé	5-12 » du poids du coton	3-8 » par litre de bain
Carbonate de soude cristallisé	3 gr. par litre de bain	1/2-1 gr. par litre de bain
Sulfate de soude calciné	5-15 » par litre de bain	0-5 % par litre de bain

On teint à une température voisine du bouillon pendant 1/2-1 heure, on élimine rapidement le bain par pression ou par aspiration, et on rince.

Noir Solide Diamine X

Ce colorant possède les mêmes bonnes qualités de solidité que les Noirs Jais Diamine et spécialement leur remarquable solidité à la lumière ; il s'en distingue en revanche par une belle nuance noir bleu. On le recommande pour toutes les applications de la teinture du coton, surtout pour fils à coudre, filés et tissus mercerisés ainsi que pour la teinture des tissus pour vêtements et doublures de qualité supérieure.

La solidité au lavage des teintures obtenues avec le Noir Solide Diamine X est bonne ; il en est de même de la solidité au soufre. L'acide acétique rougit légèrement la nuance qui revient cependant après lavage. Sous l'influence du fer chaud, la nuance verdit légèrement, mais le ton primitif revient après refroidissement.

On teint le coton au bouillon pendant une heure de la manière habituelle pour les Couleurs Diamine, en bain additionné de 1/2 à 1 % de carbonate de soude et de 10-20 % de sulfate de soude calciné ou de sel marin, suivant l'intensité de la nuance. On augmente notablement la solidité au lavage ou aux acides par un traitement après teinture avec 2-3 % de bichromate de potasse et 3 % d'acide acétique ou 3 % de formaldéhyde et 3 % d'acide acétique ou un mélange des deux.

Pilou teint en nuances facilement rongeables (Carnet d'échantillons)

Ce carnet renferme des échantillons sur pilou teints avec les couleurs Diamines. Outre les teintes directes, faciles à produire en teignant en bain additionné de carbonate de soude calciné et de sulfate de soude cristallisé, on trouvera les nuances obtenues par diazotation et développement ou par copulation, qui s'emploient aussi beaucoup à cause de leur solidité au lavage en même temps que de la facilité avec laquelle elles se laissent ronger.

Cette carte d'échantillons est accompagnée et complétée par des renseignements précis permettant de reproduire les nuances qu'elle renferme et qui présentent une grande variété.

Nuances mode sur tissus de confection pour dames et pour hommes

Cette carte d'échantillons présente les tons bruns actuellement en faveur, obtenus avec ceux des colorants acides et chromatables de la maison, qui sont particulièrement propres à la production de ces nuances. Le procédé de teinture est joint à la dite carte ainsi que l'indication du pourcentage de chaque colorant à employer pour obtenir la nuance donnée.

Bleus Immédiats sur coton

Sous ce titre, la *Manufacture Lyonnaise de Matières colorantes*, à Lyon, vient de publier un ouvrage spécial dans lequel il est donné une description détaillée des différents colorants Immédiats bleus (Indone Immédiat, Indogène Immédiat, Bleu Immédiat direct, Bleu nouveau Immédiat, Bleu pur Immédiat) et de leurs applications sur coton en bourre, coton filé et tissus de coton, y compris la teinture en appareils mécaniques et sur chaînes On trouvera dans ce volume, édité avec le plus grand soin, l'indication des quantités nécessaires pour la teinture en nuances claires et foncées consignée dans des tabelles, ainsi que de nombreux échantillons qui illustrent cette belle publication.

La solidité remarquable de ces colorants ainsi que la facilité de leur emploi les font apprécier dans toutes les branches de la teinture sur coton ; ces produits sont, au dire des fabricants, les meilleurs et les plus recherchés parmi ceux qui sont destinés à remplacer l'indigo; ils lui sont au moins équivalents comme solidité au lavage et à la lumière et supérieurs même comme solidité au frottement.

Les spécialistes trouveront certainement un grand avantage à consulter cet ouvrage.

Nouveaux colorants des " Farbwerke vormals Meister Lucius und Brüning " Succursale à Creil (Oise).

Brun Jaune Thiogène OG conc.

Ce nouveau Brun au soufre est recommandé pour produire des nuances brun vif, olive et mode, solides sur fibres végétales de tout genre, en bourre, filé ou pièces. Il peut servir pour teintures grand teint sans exiger un traitement consécutif aux sels métalliques.

Pour teindre avec ce produit on le dissout au bouillon en présence de trois fois son poids de sulfure de sodium, puis on ajoute cette solution au bain garni de carbonate de soude et de sel, on fait bouillir et on teint par la méthode habituelle pour les colorants au soufre.

Les nuances obtenues sont solides, aussi le traitement aux sels métalliques est il superflu dans la plupart des cas ; cependant le traitement au cuivre augmente encore la solidité à la lumière et aux intempéries, en sorte qu'il est indiqué lorsqu'il s'agit, par exemple, de la teinture des tissus pour tentes, voiles, marquises, bâches et autres, destinés à être exposés aux intempéries.

Brun d'Alizarine a l'acide RP

Ce colorant, très soluble, se teint en un bain, avec chromatage subséquent, ou sur mordant de chrome. Il fournit un brun vif, très solide à la lumière, aux alcalis, au foulon, au porter et il égalise bien.

On teint avec ce produit la laine en un bain additionné de 10-20 °/₀ de sulfate de soude et de 2-3 °/₀ d'acide sulfurique ou de 2-3 °/₀ d'acide acétique ou aussi, en même temps que d'acide acétique, d'acide sulfurique que l'on introduit pendant le cours de la teinture. On chromate ensuite, selon l'intensité de la nuance avec 1-3 °/₀ de bichromate. Un bain de teinture trop acide ou un chromatage trop énergique nuisent à l'intensité des nuances ; les teintures obtenues en bain acétique sont plus corsées mais un peu moins solides que celles qui ont été produites en bain sulfurique.

On peut aussi employer ce colorant dans la plupart des cas pour les marchandises à fils d'effet ou à lisières de coton blanc ou coloré, car le coton se teint peu.

La solidité au foulon du Brun d'Alizarine à l'acide RP est amoindrie par l'action des métaux et surtout du cuivre brillant. On teindra donc de préférence sur bois et on neutralisera, le cas échéant, l'action nuisible des parties en cuivre par l'addition de sulfocyanure d'ammonium.

On peut aussi employer ce produit sur laine mordancée au bichromate, acide lactique et acide sulfurique ou avec tout autre mordant de chrome obtenu en présence d'acide sulfurique. L'emploi du Brun d'Alizarine RP est indiqué pour les teintures solides de tout genre sur laine en bourre, rubans de cardes, filé et pièces. On l'emploiera seul ou en mélange avec d'autres colorants chromatables pour brun foncé, olive, mode et autres nuances combinées.

Noir Janus D

Cette marque se distingue de la marque I par sa nuance noir intense, celle de la marque précédente étant un noir bleuté. On teint avec ce colorant basique, qui est très soluble, sur flottes et sur pièces de soie non chargée ou chargée à l'étain et sur soie artificielle de toute provenance.

On teint la soie chargée ou non, sur bain acidulé avec 2 °/₀ d'acide sulfurique du poids de la soie ; la teinture se fait en une heure en entrant à froid et portant à 80°

La soie artificielle se teint également en une heure mais à 35-40° et en bain neutre.

On peut nuancer le Noir Janus D avec tous les colorants basiques.

Noir Amido 10 BO, 3 B et T

Les propriétés de ces matières colorantes à l'acide pour laine, sont intermédiaires entre celles des Noirs Amidonaphtol et des Azonoirs à l'acide.

Ces noirs unissent facilement, ils sont vifs, solides à la lumière et au frottement.

On teint, avec ces produits très solubles, en bain additionné de 20 °/₀ de sulfate de soude et de 3 °/₀ d'acide sulfurique. On entre à 40-50°, on porte lentement au bouillon et on fait bouillir 1-1 heure 1/2.

Si l'on a à faire à de la marchandise difficile à pénétrer, il est indiqué de teindre au début en présence de 3 °/₀ d'acide acétique et d'ajouter, pendant le cours de la teinture 1-2 °/₀ d'acide sulfurique, pour épuiser le bain. S'il s'agit de réserver les effets de coton, on teindra avec plus d'acide.

La marque 10 BO donne un noir bleu verdâtre vif, la marque 3 B un noir bleu violacé et la marque T un noir noir intense.

On peut mélanger les trois colorants pour produire toutes les nuances de noir.

Ils montent bien en bain neutre ce qui permet de les employer pour nuancer et pour couvrir la laine dans la mi-laine.

Leur emploi est surtout indiqué pour la teinture en pièces, de bonnes qualités de draps pour dames, de lasting, de tissus de confection pour hommes et d'autres tissus de laine peignée ou cardée.

Noir Thiogène 4 B liquide et Noir Thiogène 6 BV liquide

Ce sont deux nouvelles marques des Noirs Thiogène liquides précédemment introduits dans le commerce. Le Noir Thiogène 4 B liquide est sensiblement plus vif et plus bleuté que la marque BB et le Noir Thiogène 6 BV liquide est un noir violacé encore plus pur que le précédent.

Ces produits liquides sont d'une application plus simple que les colorants en poudre.

On emploiera spécialement ces produits pour teintures de tout genre sur coton quand on recherche la beauté de la nuance.

Pour teindre, on garnit le bain, de colorant, de sulfure de sodium, de carbonate de soude et de sel et on porte au bouillon que l'on maintient pendant une heure. Après teinture on exprime, on rince à fond et on sèche. Au besoin on avive dans une émulsion de beurre de coco ou d'huile d'olive. On peut également teindre avec ces noirs liquides à froid. Les produits exigent la moitié de leur poids en sulfure de sodium sur bain frais et cette quantité peut être réduite à 25 °/₀ sur vieux bains.

La solidité des nuances obtenues avec le Noir Thiogène 4 B liquide et le Noir Thiogène 6 BV liquide, est à peu près la même que celle des teintures préparées avec les autres marques de Noir Thiogène.

Noir Thiogène M liquide brev. sur mi-soie

Ce nouveau procédé donne un noir grand teint sous tous les rapports et rivalisant avec le noir d'oxydation par la beauté de la nuance. Il est plus avantageux que ce dernier, car la teinture est plus simple et d'autre part la nuance ne verdit pas et la fibre n'est pas attaquée.

Voici comment on recommande de pratiquer la teinture par ce nouveau procédé.

Le bain de teinture se monte avec le Noir Thiogène et le sulfure de sodium, il est ensuite additionné de bisulfite jusqu'à réaction à peu près neutre. Le bain devient vert foncé et le colorant reste en dissolution sans qu'il se précipite du soufre. Pour contrôler le bain de teinture, on humecte un morceau de papier à filtrer avec le bain et ensuite avec une solution de phénolphtaléine. Il se forme dans tous les cas une teinte rouge violacée, mais cette teinte ne paraît qu'au bout de quelques secondes si la composition du bain est normale, elle est en revanche instantanée s'il y a excès de sulfure de sodium et elle se produit plus lentement s'il y a excès de bisulfite.

On prépare la solution de phénolphtaléine en dissolvant 5 grammes de ce produit dans un litre d'alcool à 60 °/₀.

Le bain de teinture peut être comparé à une cuve d'indigo, il est aussi stable que cette der-

nière et comme dans la teinture sur cuve, il faut éviter autant que possible l'oxydation au courant de la teinture ; on teindra au-dessous du niveau du bain pour assurer un résultat satisfaisant. La mi-soie en pièces se teint sur un jigger à rouleaux noyés, les rubans de mi-soie sur bâtons coudés en fer.

Le jigger ordinaire ne donne pas de bons résultats car le coton devient trop rouge et la consommation du réducteur est trop forte.

On teint à peu près 50 minutes à environ 95°, on exprime au sortir du bain de teinture et on rince immédiatement. Un remontage est superflu dans la plupart des cas, au besoin on peut nuancer en bain de savon avec le Bleu méthylène ou autre colorant basique.

Voici les proportions indiquées par la fabrique :

Bain de teinture (premier bain). Pour 500 litres de bain on emploie :

Noir Thiogène M liquide	15 kilogrammes
Sulfure de sodium cristallisé	15 »
Bisulfite cristallisé (Hœchst)	19 »

Les quantités de produits à ajouter pour chaque partie suivante varient selon la quantité et la nature de la marchandise. On emploie environ :

Colorant	15-20 °/₀
Sulfure de sodium cristallisé	16-20 »
Bisulfite cristallisé	19,5-24,5 »

On dissout le sulfure de sodium et le bisulfite, ce dernier à froid. On ajoute en premier lieu le sulfure de sodium, puis le colorant et enfin le bisulfite. On brasse après chaque addition. On teint 50 minutes ou une heure à 95°, on exprime, on rince et on sèche.

Procédé pour couvrir la laine renaissance en pièces aux colorants thiogènes
(Carnet d'échantillons)

Ce procédé, qui consiste à couvrir le coton à froid sur la machine à la continue avec le Noir Thiogène liquide, en employant des bains de composition spéciale et qui ne peuvent exercer aucune mauvaise influence sur la laine, est illustré dans le carnet en question par un certain nombre d'échantillons qui en font saisir la valeur. Les avantages de ce procédé sont d'une part la possibilité de couvrir le coton en nuance corsée et solide sans nuire à la laine, de teindre la laine en n'importe quelle couleur sans précautions spéciales et d'autre part, la faculté de réaliser une forte production grâce à la rapidité de la teinture du coton.

Outre les échantillons on trouve dans ce carnet la description détaillée du procédé de teinture pour lequel les « Farbwerke » sont en instance de brevet,

Nuances modernes teintes en un bain solides au foulon et au porter sur peigné

Ce carnet renferme des nuances modernes obtenues par des mélanges de Noir Bleu d'Alizarine à l'acide 3 B, de Grenat d'Alizarine à l'acide R et de Jaune d'Alizarine S en poudre. Elles ont été produites en teignant en bain additionné de sulfate de soude, d'acide acétique, puis d'acide sulfurique et passant ensuite au bichromate.

Nouveaux colorants de la Fabrique de " Produits chimiques, ci-devant Sandos ", à Bâle

Bruns Oméga au chrome G et R

Ces deux nouvelles marques de colorants Oméga sont destinées à la teinture de la laine, sur laquelle elles donnent de fort jolies nuances brun rougeâtre.

Pour teindre on entre la laine dans le bain bouillant contenant :

Colorant	3- 4 °/₀
Sulfate de soude cristallisé	10-20 »

On fait bouillir pendant 20 minutes et on ajoute en deux fois :

Acide acétique à 6° Bé	3- 4 °/₀

ou

Acide formique à 60 °/₀	1- 2 »

on fait bouillir pendant 1/4 d'heure, puis on ajoute pour épuiser complètement le bain :

Acide sulfurique à 66° Bé	2 °/₀

ou

Bisulfate de soude	3- 5 »

On refroidit à 70° et on ajoute :

Bichromate	1- 2 °/₀

puis on fait bouillir pendant 1/2-3/4 d'heure pour fixer la couleur.

En présence de cuivre on ajoute 1/2 % de sulfocyanure d'ammonium.

Les nuances obtenues avec ces colorants résistent bien au foulon, au potting, aux acides et aux alcalis, au soufre, au frottement et à la transpiration : elles résistent très bien à la lumière.

Les Bruns en question sont très solubles ; les fils d'effet de soie restent un peu plus clairs que la laine avec ces couleurs et le coton est bien réservé.

Nom du produit	Fabricant	Aspect du produit	Solution aqueuse	Solution aqueuse additionnée			Solution dans l'acide sulfurique concentré
				d'acide chlorhydrique	de lessive de soude	de carbonate de soude	
Rouge foulon GA	Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation, Berlin	Poudre rouge-brun	Rouge-jaune	Précipite	Devient plus foncé	Pas de changement, puis précipite	Violet-rouge
4 BA	»	Rouge-brun	»	Vire au violet, puis précipite	»	Précipite	Violet-bleu
6 BA	»	Rouge-brun	Rouge-violet	Vire au violet bleu, puis précipite	Devient plus foncé et jaunit	»	Violet-bleu
Violet Colombie 2 B	»	Poudre noir-violet	Violet rouge	Violet bleu, puis précipite	Vire au rouge, puis précipite	Vire au rouge	Bleu
Bleu Laine 2 BX	»	Poudre violet bleu	Violet-bleu	Vert	Rougit légèrement, puis se décolore	Pas de changement	Brun
RX	»	»	»	»	Pas de changement, puis se décolore	»	Brun
Noir solide au chrome PF	»	Poudre brune	Brun-jaune	Brun-jaune plus clair	Violet-rouge	Bleu	Rouge
Ecarlate diazoïque brillant 5 BL extra	Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer et C°, Elberfeld	Poudre brun-rouge	Violet-rouge	Trouble puis précipite et se décolore	Pas de changement puis précipite et se décolore	Pas de changement puis précipite et se décolore	Rouge
Alizarine Rubinol R	»	Poudre rose	Rouge-jaune	Jaune, puis précipite	Pas de changement et se décolore	Pas de changement	Violet-rouge
Alizarine Astrol G	»	Poudre bleu-vert	Bleu-vert	Violet	Pas de changement	Pas de changement	Bleu-violet
Bleu solide brillant 2 G	»	Poudre gris-noir	Violet-bleu	Rougit très légèrement, puis précipite	Rougit très légèrement, puis précipite	Rougit très légèrement, puis précipite	Vert
Noir-noir Katigène	»	Poudre noir-noir	Bleu	Violet-rouge, puis précipite	Pâlit, puis précipite	Pâlit	Violet-bleu
Brun Anthracène au chrome SWN	Manufacture Lyonnaise de matières colorantes	Poudre brune	Brun-jaune	Précipite	Brun-jaune plus foncé	Brun-jaune plus foncé	Brun
Brun Diamine M	»	Poudre noir-brun	Brun	Jaunit, puis précipite	Pas de changement	Pas de changement	Brun-violet
Noir solide Diamine X	»	Poudre noire	Brun violacé	Précipite	Bleu-vert	Bleu-vert	Bleu-vert
Prune Immédiat S	»	Poudre noir-violet	Violet-brun	Pas de changement	Jaune	Jaunit très légèrement	Violet-gris
Gris solide Diamine RN	»	Poudre gris-noir	Bleu verdâtre	Violet-rouge	Pâlit	Pâlit	Vert

CONTRIBUTION A L'ANALYSE DES FERROCHROMES A HAUTE TENEUR EN CARBONE

Par **MM. A. Caffin** et **F. Dhuique-Mayer.**

Les analyses de ferrochromes à haute teneur en carbone et en chrome, présentant quelques difficultés, nous avons pensé faire œuvre utile en présentant ici les résultats de nos observations.

Dosage du chrome

Pour doser le chrome, aucune difficulté. On attaque le ferrochrome bien porphyrisé par le peroxyde de sodium, de façon à obtenir du chromate de soude. On titre celui-ci au moyen de la liqueur de Mohr et d'une solution titrée de permanganate de potasse (Voir le mode opératoire dans le « Guide du chimiste métallurgiste et de l'essayeur », par L. Campredon, p. 242).

Dosage du carbone total

Les ouvrages spéciaux concernant les analyses métallurgiques, s'étendent peu sur ce dosage. Nous avons fait l'étude comparative des divers procédés qui y étaient sommairement exposés.

Après quelques essais infructueux, nous avons rejeté toutes les méthodes basées sur la séparation préalable de la matière carbonée : la méthode au chlore de Woehler est trop délicate, quant à la méthode d'attaque par le chlorure double de cuivre et de potassium, elle est inapplicable. En effet, ainsi que le fait remarquer M. Campredon dans son « Guide pratique du chimiste métallurgique et de l'essayeur », les ferro-chromes ne sont attaqués que faiblement et difficilement par ce réactif.

Nous avons cependant tenu à vérifier par nous-mêmes, s'il n'était pas possible de dissoudre les ferrochromes dans le chlorure de cuivre et de potassium en employant le dispositif recommandé par Carnot. Celui-ci conseille d'opérer la dissolution dans un courant d'acide carbonique en présence d'une feuille de platine : celle-ci faciliterait l'attaque en formant avec le métal au sein du liquide un couple électrique. Nous avons fait nos essais sur le métal aussi finement divisé que possible par une porphyrisation poussée à la dernière limite. Grâce à toutes ces précautions, nous sommes arrivés à une dissolution à peu près complète des échantillons de ferro-chromes à teneur en chrome assez peu élevée, mais dès que cette teneur atteignait 50 à 60 % l'attaque était presque nulle, même en la prolongeant jusqu'à une durée de 6 heures.

Nous avons donc été amenés à utiliser les méthodes basées sur la combustion directe du carbone contenu dans les ferro-chromes. Parmi les méthodes préconisées jusqu'ici, nous avons donné la préférence à celle de M. Jaboulay (*Revue de chimie pure et appliquée,* juin **1903**), qui nous a paru bien étudiée. Ce procédé consiste à placer 0,2 gr. de ferrochrome dans une nacelle en porcelaine, puis celle-ci dans un tube en porcelaine, chauffer au rouge vif dans un courant d'oxygène pur pendant 4 à 6 heures, absorber l'acide carbonique formé dans une dissolution de chlorure de baryum ammoniacal, recueillir le carbonate de baryte produit avec quelques précautions, le dissoudre dans l'acide chlorhydrique et le reprécipiter par l'acide sulfurique sous forme de sulfate de baryte.

Nous avons également trouvé quelques indications sur la méthode suivie dans les usines du Creusot. Le principe en est le même : chauffer au rouge le ferrochrome dans un courant d'oxygène, mais l'acide carbonique produit est recueilli dans des tubes à potasse tarés. L'augmentation de poids donne l'acide carbonique.

Nous avons donc tenté le dosage du carbone total dans un ferrochrome riche en chrome, par cette méthode, mais nous n'avons pas tardé à reconnaître que la combustion ainsi pratiquée, était excessivement longue et que même après dix heures de chauffage, au rouge, en présence d'oxygène, elle était incomplète. Nous avons, en effet, constaté qu'au bout de ce temps, il se dégageait encore de l'acide carbonique.

Il devenait donc nécessaire de rendre cette combustion beaucoup plus rapide. Personne n'ignore, en effet, que dans les analyses métallurgiques, le temps est un facteur à éliminer, les chefs d'atelier ayant besoin d'être renseignés sur leur fabrication, dans le plus bref délai possible. Nous avons donc essayé de favoriser la transformation du carbone en acide carbonique en mélangeant le ferrochrome avec un oxydant énergique. Comme oxydant, nous avons adopté le bio-

xyde de plomb qui nous a paru préférable à cause de son action et de la facilité que l'on a de se le procurer à l'état pur. Comme absorbant de l'acide carbonique produit, nous avons choisi le chlorure de baryum ammoniacal qui présente l'avantage de permettre de suivre le dégagement et de s'assurer de la totalité de l'absorption : en effet, il est toujours possible de mettre un nombre d'absorbeurs tel qu'il ne se forme aucune trace de précipité dans le dernier pendant toute la durée de l'opération.

Pureté des réactifs

Les réactifs utilisés sont donc le bioxyde de plomb, l'oxygène et le chlorure de baryum ammoniacal.

Bioxyde de plomb

Il est absolument nécessaire d'y vérifier l'absence des carbonates. En effet, nous avons rencontré de nombreux produits vendus dans le commerce comme bioxydes purs et qui n'en contenaient pas moins des quantités notables de carbonate. On peut, d'ailleurs, utiliser ces bioxydes impurs en déterminant par une expérience à blanc l'acide carbonique qu'ils contiennent et en tenant compte de cette quantité dans les essais ultérieurs.

Oxygène

Pour plus de commodité, nous employons des tubes d'oxygène comprimé. Ce gaz contient toujours de l'acide carbonique que l'on élimine par un barbotage préalable dans une solution absorbante.

Chlorure de baryum ammoniacal

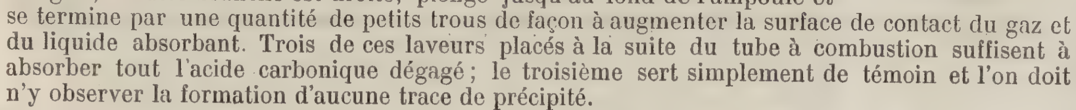
Cette solution se prépare en mélangeant des volumes égaux de chlorure de baryum à 10 % et d'ammoniaque à 22°. La solution est filtrée dans les absorbeurs mêmes au moment de l'emploi.

Ceci posé, voici comment on dispose l'appareil :

Au sortir du tube, l'oxygène se rend dans deux flacons laveurs contenant une lessive de potasse ou de soude pour absorber l'acide carbonique qu'il contient. De là, il passe à travers une éprouvette contenant de la chaux sodée et au-dessus quelques fragments de chlorure de calcium fondu pour absorber les dernières traces d'acide carbonique et dessécher le gaz ; enfin le gaz traverse un laveur à acide sulfurique pour achever la dessiccation.

L'oxygène, purifié et sec, pénètre maintenant dans le tube à combustion ; celui-ci est un tube en porcelaine, vernissé à l'intérieur, de 4 centimètres de diamètre, et fermé aux deux extrémités par des bouchons en caoutchouc percés d'un trou pour l'entrée et la sortie de l'oxygène. Il est nécessaire que les bouchons en caoutchouc ne soient pas atteints par la chaleur ; à cet effet, la grille à gaz qui chauffe le tube est enfermée aux deux extrémités entre deux cartons d'amiante que traverse le tube et celui-ci dépasse la grille de 15 centimètres de chaque côté.

La matière à analyser est placée dans une nacelle en porcelaine, à l'intérieur du tube. A la sortie du tube, les gaz de combustion traversent trois laveurs spéciaux contenant du chlorure de baryum ammoniacal. Ces laveurs qui nous ont donné entière satisfaction, ont été combinés de façon à recueillir facilement le précipité qu'ils renferment : ce sont des ampoules en verre, en forme de poire avec un tube T (*fig.*) (1) soudé latéralement à la partie supérieure. Leur contenance est d'environ 100 centimètres cubes ; ils sont fermés à la partie supérieure par un bouchon en caoutchouc percé d'un trou ; ce bouchon laisse passer un tube en U dont l'une des branches est coudée à angle droit pour se raccorder avec le tube d'arrivée des gaz ; l'autre branche est droite, plonge jusqu'au fond de l'ampoule et se termine par une quantité de petits trous de façon à augmenter la surface de contact du gaz et du liquide absorbant. Trois de ces laveurs placés à la suite du tube à combustion suffisent à absorber tout l'acide carbonique dégagé ; le troisième sert simplement de témoin et l'on doit n'y observer la formation d'aucune trace de précipité.





Mode opératoire

On pèse 0,25 gr. de ferro-chrome porphyrisé aussi finement que possible (la poudre doit donner sous le doigt la sensation de la farine). On les mélange soigneusement sur une

(1) Constructeur Regnier, 23, rue Cujas.

feuille de papier glacé avec 1,5 gr. d'oxyde puce de plomb. Le tout est ensuite introduit dans la nacelle de porcelaine ; celle-ci est aussi grande que possible pour que le mélange y soit répandu sous une épaisseur très faible (Les nacelles que nous employons ont les dimensions suivantes : longueur, 9 centimètres ; largeur, 2 centimètres). On met la nacelle en place au milieu du tube en porcelaine, on ferme celui-ci avec son bouchon et toutes les communications étant établies, on fait passer le courant d'oxygène. On règle le courant au moyen d'un mano-détendeur (cet appareil accompagne toujours le tube d'oxygène) de façon qu'il passe environ deux bulles par seconde. Quand l'appareil est purgé de l'acide carbonique qu'il contenait, on relie les absorbeurs au tube de porcelaine et on commence ensuite à chauffer, en élevant doucement la température jusqu'au rouge. A ce moment, se produit un violent dégagement de vapeurs acides dues à la combustion des impuretés (soufre, etc.), du ferrochrome. Aussitôt après l'acide carbonique commence à se dégager et on observe dans les absorbeurs la formation du précipité blanc de carbonate de baryum.

La combustion est complète au bout de 3 ou 4 heures ; mais par mesure de précaution, il est bon de prolonger encore l'opération pendant une heure.

Quand il ne se dégage plus d'acide carbonique, on sépare les absorbeurs du reste de l'appareil, on cesse de chauffer et on arrête le courant d'oxygène. On fait passer sur un même filtre sans plis la totalité du précipité de carbonate de baryte contenu dans les absorbeurs. On lave les tubes et les vases avec de l'eau bouillie, chaude, sans s'inquiéter du précipité qui peut rester adhérent aux parois, puis on lave le précipité de la même façon, pour éliminer tout le chlorure de baryum en excès.

On place alors le filtre sur un bécher, on rince les vases absorbeurs et les tubes avec de l'acide chlorhydrique au quart qui dissout les parcelles de carbonate de baryte adhérentes au verre, puis on verse ce même acide sur le filtre. Quand tout le carbonate de baryum est dissous, on lave les vases et le filtre à l'eau chaude ; on étend à 250 centimètres cubes environ, on ajoute 10 centimètres cubes d'acide sulfurique et on fait bouillir. Tout le baryum se précipite à l'état de sulfate de baryte. On laisse refroidir, on filtre, on lave à l'eau bouillante, on sèche, calcine et pèse.

$$SO^4Ba \times 0{,}05136 \times 400 = \text{Carbone total } \%$$

Il est à remarquer que la totalité de l'acide carbonique n'est pas précipitée par son passage à travers le chlorure de baryum ammoniacal. En effet, une grande partie reste dissoute à l'état de carbamate d'ammoniaque. A la température ordinaire la transformation du carbamate en carbonate n'a lieu complètement qu'au bout de 24 heures, dans un lieu chaud. Mais on peut hâter cette précipitation en plaçant les vases absorbeurs au-dessus d'un bain-marie à l'ébullition. Dans ces conditions, en 2 heures la transformation est totale. Il faut bien se garder, comme le conseillent certains auteurs, de faire bouillir la solution pour en chasser l'ammoniaque et rassembler le précipité ; en procédant de cette façon, on provoquerait infailliblement le départ d'une certaine quantité d'acide carbonique.

Dosage du fer

Ce dosage, cependant très simple, nous a réservé quelques surprises. Au cours d'un contrôle de fabrication, nous avons été amenés à constater que tous nos dosages de fer étaient trop élevés. Nous employions cependant la méthode préconisée par tous les auteurs : fusion de 0,25 gr. de ferrochrome avec 1,5 gr. de peroxyde de sodium dans un creuset de nickel, reprise par l'acide sulfurique, double précipitation des hydrates par un alcali suivie chaque fois d'une redissolution par l'acide chlorhydrique, réduction par le zinc et titrage au permanganate.

Nous n'avions apporté à cette méthode que deux légères modifications : 1° nous nous servions comme agent de précipitation de l'hydrate de fer, de l'ammoniaque à la place de la potasse qui est indiquée généralement ; en effet, l'attaque du creuset introduit dans la solution des sels de nickel et par suite on entraîne de l'hydrate de nickel jusqu'à la fin des opérations si on emploie la potasse : finalement, la présence du nickel gêne le titrage au permanganate. L'ammoniaque redissolvant l'hydrate de nickel, son emploi élimine cette cause d'erreur.

2° Nous effectuons les redissolutions à l'aide de l'acide chlorhydrique, lequel a sur l'acide sulfurique l'avantage de ne pas désagréger le papier et, par conséquent, de ne pas introduire de matières organiques dans la solution. On sait d'ailleurs que la présence de cet acide dans le titrage au permanganate n'introduit aucune cause d'erreur si on a soin d'observer certaines précautions.

Ces deux points étudiés, pour expliquer comment un excès de permanganate se trouvait réduit, nous nous sommes demandés si les matières hydrocarbonées du ferrochrome étaient entièrement oxydées par le peroxyde de sodium, et si, dans l'hypothèse négative, elles n'étaient pas transfor-

mées au moins en partie en matières organiques précipitables en même temps que l'hydrate de fer par l'ammoniaque. Dans ce cas ce seraient ces matières qui réduiraient une certaine quantité de permanganate et viendraient ainsi fausser le dosage du fer.

Pour nous en assurer, nous avons pensé à éliminer les matières organiques susceptibles d'accompagner le précipité d'hydrate de fer, en calcinant celui ci. A cet effet, nous avons attaqué 0,5 gr. de ferrochrome porphyrisé par 5 grammes de peroxyde de sodium dans un creuset de nickel, repris par l'acide sulfurique, précipité par l'ammoniaque, redissous le précipité par l'acide chlorhydrique et reprécipité par l'ammoniaque. A ce moment, au lieu de redissoudre ce dernier précipité par l'acide chlorhydrique. nous l'avons séché et calciné, afin de détruire toutes les matières organiques qu'il pourrait renfermer. Nous l'avons ensuite fondu avec le carbonate sodicopotassique et repris par l'acide chlorhydrique. La solution a été réduite par le zinc et titrée au permanganate.

On a ainsi trouvé :

Fer . . . . 28,94 %

Un essai mené à la façon habituelle, sans calcination, a donné :

Fer . . . . 32,69 %

Un certain nombre d'essais analogues nous ont montré nettement l'influence des matières organiques.

Nous avons alors fait l'essai suivant : dosage du fer sur un même échantillon de ferro-chrome avant et après une calcination d'environ une demi-heure, exécutée sur le métal lui-même. Les résultats ont été les suivants :

Fer avant calcination . . . . 28,82 %
Fer après calcination . . . . 26,92 »

Cet écart considérable doit encore être attribué à la présence de matières organiques. Il est probable que ces matières se trouvent dans le ferro-chrome à l'état de carbures plus ou moins complexes qui sont ensuite décomposés et mis en solution par l'action des acides étendus.

Nous avons cherché jusqu'à quelle limite la calcination devait être poussée pour assurer le départ complet de ces matières. Pour cela, nous avons dosé le fer dans des échantillons de ferro-chrome calcinés pendant des temps de plus en plus longs ; nous avons ainsi obtenu les résultats suivants :

	Fer %	
	I	II
Non calciné	32,69	28,78
Calciné pendant 1 demi-heure	31,08	27,29
» » 1 heure	30,55	26,31
» » 2 heures	28,94	24,68
» » 3 »	28,94	24,67
» » 4 »	28,94	24,67

Une calcination de 2 heures et par mesure de précaution de 3 heures est nécessaire pour éliminer l'influence des matières organiques dans le dosage du fer des ferro-chromes.

La présence des matières organiques pouvant augmenter le chiffre de fer de 3 à 4 %, il est absolument indispensable avant d'effectuer ce dosage de calciner l'échantillon bien porphyrisé pendant 3 heures au rouge. On fera ensuite l'attaque au peroxyde de sodium et on continuera d'après la méthode habituelle.

GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE

Préparation de l'acide borique en Toscane.

Par **M. A. Frank.**

(*Verein für Beförderung des Gewerbefleisses.*)

Bien que l'acide borique et le borax soient très employés, on sait souvent mal comment on les prépare. Nous ne savons pas si le « chrysocolle » des orfèvres antiques était du borax ou du sel de phosphore. En tous cas les Arabes connaissaient le borax, dont le nom même est arabe ; ils le retiraient d'un minerai nommé tynkal dont on trouve des gisements au Thibet et dans les Indes septentrionales. Des animaux de trait le transportaient, au prix de grandes difficultés, à travers l'Himalaya jusqu'aux Indes ; de là on l'expédiait aux ports européens. Des Arabes, vers le XIIIe siècle, les Vénitiens apprirent à importer le tynkal et à raffiner le borax ; le nom de borax vénitien s'est maintenu jusqu'à nos jours. Puis les Anglais succédèrent aux Vénitiens.

En 1777, Humbert Hoefer, apothicaire de la cour du duc Léopold de Toscane, à Florence, montra que les sources chaudes qui jaillissent du sol toscan et que les Romains connaissaient sous le nom de Aquæ volateranæ, renferment du borax. Mascagni confirma son observation en 1779 et constata, à côté de celle du borax, la présence de sels ammoniacaux. Mais ce n'est qu'en 1815 que l'on commença à extraire l'acide borique de ces sources. Or, leur teneur est faible, elle n'atteint pas 1/5 $^0/_0$, on évaporait l'eau dans de petites chaudières chauffées au bois, aussi la production était coûteuse et faible. En 1818, on ne fabriqua que 2 500 kilogrammes d'acide borique.

Ce n'est qu'en 1827 qu'un Français habitant Florence, François Larderel, eut l'heureuse idée d'employer, pour la concentration des eaux des lagoni, les gaz chauds et les vapeurs qui se dégagent en abondance. De cette époque date l'essor de l'industrie toscane de l'acide borique. En 1828, on produisit 50 000 kilogrammes ; en 1839, 700 000 kilogrammes ; en 1849, 1 000 000 kilogrammes ; en 1859, 2 000 000 kilogrammes. Cette production dominait le marché en raison du peu d'importance du commerce du tynkal. Mais ce monopole et les prix élevés qu'il entraînait cessèrent lorsqu'on eut découvert, d'abord en Californie, puis sur beaucoup d'autres points de la côte ouest-américaine, des gisements borifères et des lacs de borax ; presqu'en même temps on découvrait d'autres gisements dans l'Asie Mineure, à Suzurlu, près du port de Panderma sur la mer de Marmara. Déjà, en 1859, on avait aussi trouvé de petites quantités de borate de magnésie, la stassfurtite, au début de l'exploitation des salines de Stassfurt.

Les nouvelles exploitations donnèrent un essor considérable à l'industrie de l'acide borique en en abaissant le prix et en augmentant ainsi ses emplois. Déjà, en 1902, on extrayait 50 000 tonnes de minerai de borax aux Etats-Unis (Californie et Orégon), 15 000 tonnes au Chili, 5 000 tonnes au Pérou, 1 500 tonnes en Bolivie, 12 000 tonnes en Asie-Mineure et 200 tonnes en Allemagne. Cependant l'Italie restait à peu près stationnaire avec sa production de 2 500 tonnes et l'importation de tynkal tombait à 160 tonnes. Cette augmentation de la production faisait tomber le prix de l'acide borique à 0 fr. 60 le kilogramme et celui du borax à 0 fr. 38-0 fr. 40 le kilogramme ; en 1860, ils valaient encore 4-6 francs.

Les emplois de ces produits dans les diverses branches de l'industrie se sont aussi considérablement étendus. Anciennement on ne les utilisait qu'en pharmacie et pour le travail des métaux précieux. Ils servent actuellement d'une façon très générale pour la soudure, comme fondant, pour l'émaillage, pour la fabrication des grès et des verres. On l'utilise aussi pour certains lavages : en raison de ses propriétés alcalines le borax se comporte comme le savon et le verre soluble, mais il a, sur ce dernier, l'avantage d'être moins caustique et, par suite, d'attaquer beaucoup moins la peau et les étoffes. De plus, il ne s'en sépare pas de silice qui durcit les étoffes, elles restent molles ; le borax est surtout employé pour le lavage de la laine, on en ajoute aussi à l'amidon pour donner du lustre aux étoffes empesées. On l'emploie aussi pour l'apprêt de la soie et sous le nom de Kaiser-borax comme eau de toilette. Il est utilisé encore comme mordant pour l'impression, comme dissolvant de la gomme laque pour la préparation de certains vernis et, en raison de ses propriétés antiseptiques, pour la conservation des produits alimentaires, viande, poisson, etc. Cette dernière application, on doit le dire, laisse l'hygiéniste rêveur.

Cette question a joué un grand rôle en 1905 devant les tribunaux américains ; un savant allemand fut nommé expert ; il semble résulter des faits qu'on n'approuve pas l'emploi du borax comme agent de conservation des matières alimentaires. Pourtant, malgré la faible proportion qu'on emploie, l'Amérique consomme, pour ce but, environ 1 000 tonnes d'acide borique par an.

Outre l'emploi pharmaceutique de l'acide borique, le borate de protoxyde de manganèse est encore employé comme siccatif. A tous ces emplois s'en ajoutent continuellement de nouveaux.

Bien qu'elle soit actuellement dépassée par nombre d'autres, la production de l'acide borique en Toscane offre cependant un grand intérêt pour le minéralogiste et pour le technicien. Il était d'autant plus considérable pour moi que je m'étais occupé autrefois de la fabrication de l'acide borique à Stassfurt et que j'avais entretenu des relations d'amitié avec le chimiste Philippe Schwarzenberg, proscrit politique en 1850, qui, demeuré à Florence jusqu'en 1870, s'était beaucoup occupé de cette industrie.

Pendant un voyage en Italie, je me décidais donc à me rendre à Larderello, en Toscane, le centre des exploitations d'acide borique. On s'arrête à Cecina, sur la ligne Pise-Rome, on suit un embranchement dans la vallée de Cecina par Castelina jusqu'à Salina, où se trouvent de riches salines. De Salina et de la ville étrusque de Volterra, construite sur les contreforts plus élevés de la montagne, une bonne route conduit en trois heures à Larderello sur le Monte-Cerboli. La contrée est aride, la montagne constituée surtout de serpentine (gabbro) recouverte de calcaire, est pelée.

Déjà depuis une certaine distance on voit s'élever de denses nuages de vapeur qui égayent la campagne sous les jeux changeants de la lumière. Ces dégagements de vapeur — suffioni ou fumaroli — sont répartis sur une surface de plusieurs milles carrés, mais les installations pour l'extraction de l'acide borique ne se trouvent naturellement que là où ils sont en nombre suffisamment considérable. Comme nous l'avons dit, le centre de ces exploitations est Larderello, fondé en 1818. Puis viennent Serrazano et Lustignano (1819), Monte Rotondo (1824), Castelmare (1827), Sasso (1832), la contrée la plus riche en fumaroli et Lago où, en 1320, un village entier disparut, il se forma à son emplacement un lac dont les eaux renferment, outre de l'acide borique, de l'acide sulfurique libre. Les fumaroli de Travale, plus éloignés, et l'eau de ses lagoni ne renferment que 1,5 p. d'acide borique dans 10 000 parties d'eau, aussi l'exploitation est elle peu rémunératrice.

Si l'on se promène dans les étroites vallées des environs, on voit partout s'échapper des jets puissants de vapeur, atteignant une hauteur plus ou moins forte. Au voisinage immédiat des suffioni, le sol est mou, rendu poreux par la vapeur ; il est préférable de ne pas s'y aventurer sans guide. Il est même arrivé que des employés des usines s'y sont égarés et ont été ensevelis dans le sol brûlant. La vue des Geysers de Selloustone Park est certes plus imposante, mais si l'on se sent pénétré d'admiration et d'étonnement devant ces forces naturelles, on a l'impression, en Toscane, que l'esprit humain est parvenu à les dompter et à les asservir.

Nous esquisserons rapidement la façon dont on y parvient :

Pour récupérer l'acide borique que renferment, en faible proportion, les vapeurs qui se dégagent des suffioni, on se bornait, au début, à en élargir et à en exhausser le cratère en l'entourant d'un muraillement d'argile. On formait ainsi de grands bassins, les lagoni, que l'on remplissait d'eau et où venaient se condenser les vapeurs en lui cédant l'acide borique qu'elles renferment. Dans cette opération il faut éviter que le contenu des lagoni arrive à l'ébullition, car l'acide borique qui ne se volatilise qu'à de très hautes températures présente cette propriété curieuse de distiller facilement avec les vapeurs d'eau bouillante.

Pour éviter un échauffement trop considérable du contenu des lagoni et pour, en même temps, arriver à enrichir le plus possible le liquide, on dispose plusieurs bassins étagés aux endroits où se trouvent les jets de vapeur et l'on fait couler le liquide, au fur et à mesure de sa concentration, d'un bassin dans l'autre Par ces enrichissements successifs la teneur en acide borique du liquide passe de 1,15 $^{00}/_{00}$ à 19 $^{0}/_{0}$. Nous avons déjà dit que, déjà en 1827, Larderel avait utilisé les vapeurs qui se dégagent des lagoni pour la concentration et l'évaporation subséquente de la solution. Dans ce but on recouvrait les lagoni d'une voûte d'où débouchait un canal latéral emmenant les vapeurs sous les chaudières d'évaporation. Mais un progrès très important fut fait seulement en 1838 1840. Sur le vu des résultats des ingénieurs Gazzeri et Manteri, Larderel substitua aux suffioni naturels des forages permettant un débit régulier. Les sondages auxquels on procède ainsi, par les moyens habituels, atteignent 130 mètres de profondeur, mais il suffit souvent de moindres profondeurs.

Il est évident qu'avec ces jets de vapeurs canalisés dans des tubes munis de robinets, on n'était plus astreint à construire les lagoni sur le terrain tourmenté et instable des suffioni naturels. On poursuivit la canalisation au-dessus de terre jusqu'à des bassins plus grands construits solidement et l'on employa aussi une partie de la vapeur directe à l'évaporation finale. Cette vapeur, en se condensant, donne une solution boriquée faible. Actuellement, à côté de 71 lagoni du type ancien, combinés aux suffioni naturels, il en existe 330 artificiels. La durée d'activité des suffioni artificiels, comme celle des suffioni naturels, est très variable. Tandis que les uns subsistent 10 ans et plus, il en est d'autres qui sont intermittents ou qui s'affaiblissent rapidement. Comme leur durée, leur puissance et leur température varient. Si leur profondeur est faible et s'ils traversent des couches aquifères, leur température n'est que faiblement supérieure à 100°. Les sondages profonds de Sasso débitent de la vapeur à 180°-190°. En moyenne la température de la vapeur est de 145°. La pression de la vapeur varie aussi beaucoup suivant les forages. Pour quelques-uns elle est de 1,5 atm., pour d'autres de 4-5 atmosphères, les suffioni récents donnent 7-9 atmosphères. Le débit est fonction de la pression. M. Nasini a donné à ce sujet d'intéressants détails dans la communication qu'il a faite au Congrès international des chimistes à Rome : « I suffioni boraciferi et la industria dell' acido borico in Toscana ». J'en extrais les chiffres suivants :

La vapeur sort du Foro della Venella à une température de 150°, sous une pression de 4 atmosphères avec une vitesse de 106 mètres par seconde ; le débit est de 1,6 m. c. de vapeur, soit de 3,9 kg. A Foro Forte on a trouvé 162°, 2,5 atm., 106 mètres par seconde et un débit de 1,6 m. c., soit 2,33 kg. par seconde. Au grand forage de Piazza Anna, 172 mètres 162°, 3 atmosphères, par seconde, 5,4 m. c. soit 8 kilogrammes de débit. On voit que la pression ne correspond pas à la température de la même façon que si l'on avait affaire à de l'eau pure. Cela s'explique par le fait que cette vapeur renferme d'autres gaz chauds, acide carbonique, oxygène, azote, hydrogène sulfuré, en fortes proportions.

On avait déjà essayé, en 1890, d'utiliser ces vapeurs surchauffées au chauffage des chaudières alimentant les machines nécessaires à l'exploitation. Le propriétaire et directeur actuel de l'usine Larderel, prince Ginori Conti, a fait, en 1904, un intéressant essai. Il a produit sa force directement à partir des vapeurs en couplant directement une machine à vapeur ordinaire sur un forage. On comprendra l'importance des bons résultats qu'il a obtenus en pensant que le seul sondage de Piazza Anna débité à l'heure 29 000 kilogrammes de vapeur, en comptant 10 kilogrammes par cheval, on voit qu'il peut fournir près de 3 000 chevaux. Les suffioni existants ou qu'on peut créer constituent donc une source de puissance mécanique importante. Actuellement, les perforatrices sont alimentées à la vapeur naturelle directe. On s'est livré à de fantastiques spéculations pour substituer à l'énergie de la houille, le calorique extrait du noyau terrestre au moyen de puits profonds. Ce rêve a trouvé sa réalisation sur le sol volcanique de Toscane.

Quittant ce problème encore éloigné de nous, j'en reviens au traitement, toujours à l'aide des suf-

fioni, des solutions encore diluées que fournissent les lagoni. Un litre de ce liquide renferme en moyenne 4-4,15 gr. d'acide borique et 0,76-1,7 gr. de sulfate d'ammoniaque. En outre, il contient des sulfates de soude de magnésie, de fer, de manganèse et de chaux et des substances organiques.

La première évaporation s'effectue dans de grands bacs plats en plomb, de 80-116 mètres de long sur 1,64 m. de large et 0,05 m. de haut, installés avec une pente d'environ 5° directement sur des bouches ouvertes dans le canal de maçonnerie amenant la vapeur. Les bacs sont divisés en chicane par des lames de plomb, de sorte que le liquide, versé à une extrémité les parcourt en zig-zag en courant lent, ce qui, en même temps, le clarifie par dépôt. La température, dans les bacs, ne doit pas atteindre le point d'ébullition, sans quoi il y aurait des pertes en acide borique. Cependant, quand le temps et le vent sont favorables, un bac peut évaporer en 24 heures 100 000 kilogrammes d'eau. De là le liquide passe dans les chaudières de concentration où il est concentré à 85° jusqu'à ce qu'il se forme une pellicule cristalline, c'est-à-dire jusqu'à 15°-20° Bé à cette température, puis envoyé aux cristallisoirs. Au bout de 3-4 jours on renvoie les eaux-mères aux évaporateurs pour qu'elles s'enrichissent suffisamment en sulfate d'ammoniaque. Voici la composition approximative de l'acide borique brut :

Acide borique	80-82 °/₀
Sulfate d'ammoniaque	6- 8 »
» de magnésie	3- 4 »
» de soude et de potasse	1- 1 ¹/₂ »

Le reste est constitué par du gypse, de l'oxyde de fer, de l'argile et de l'humidité. On expédie directement une partie du produit brut et on raffine l'autre sur place. L'acide bien raffiné est vendu, suivant le goût du public, en gros cristaux ou en paillettes. Depuis peu on traite aussi sur place une partie de l'acide borique pour borax.

On enrichit les eaux-mères de la première cristallisation, qui renferment 5-9 °/₀ de sulfate d'ammoniaque et 3-5 °/₀ d'acide borique jusqu'à ce qu'elles contiennent 15-20 de sulfate d'ammoniaque. On les traite alors à l'ébullition par un lait de chaux et on dirige l'ammoniaque qui se forme dans un bassin renfermant de l'acide sulfurique ; le sulfate d'ammoniaque en est retiré par pêchage.

Bien que d'importance moindre que l'acide borique, le sulfate d'ammoniaque est intéressant car on trouve rarement des sels d'ammonium comme produits minéraux.

On a échafaudé, sur la formation de l'acide borique et des sels ammoniacaux dans les fumerolles, beaucoup de théorie dont l'exposé nous entraînerait trop loin. Elle est probablement due à la décomposition par la vapeur d'eau des tourmalines. Ces tourmalines, renfermant 3-4 °/₀ d'acide borique, se trouvent en grandes quantités dans les granits de l'Ile d'Elbe, on peut aussi admettre qu'il s'en trouve à de grandes profondeurs dans la région des fumerolles. On a attribué la formation de l'ammoniaque à la décomposition du borure d'azote ou des nitrites. Mais étant donnée la présence fréquente du pétrole dans ces régions, il ne me paraît pas impossible de l'attribuer à l'action de l'air et de la vapeur d'eau sur les carbures. Du reste, ces questions ne sont pas encore scientifiquement éclaircies. Ajoutons enfin que les jets de vapeur des suffioni présentent une forte radioactivité.

La fabrication actuelle de l'acide sulfurique.

Par MM. **Feigensohn.**

(*Chemiker-Zeitung*, XXIX, nᵒˢ 71-73.)

I. — Le procédé de contact.

C'est encore un des problèmes les plus difficiles de la chimie technique que de conduire le procédé de contact avec une régularité analogue à celle qu'on obtient ordinairement avec les chambres de plomb. C'est ainsi que, pour une même fabrique, le rendement en SO^3, par le procédé de contact, oscille souvent entre 90 et 98 °/₀, tandis qu'avec les chambres on obtient continuellement et sans variations sensibles un rendement de 98 °/₀. Dans le procédé de contact, le rendement dépend surtout des conditions suivantes : 1° Purification et dessiccation rationnelle des gaz de grillage quand, d'autre part, leur composition et leur débit sont normaux ; 2° propriétés et quantité de la masse de contact, construction rationnelle des récipients de cette masse, construction des catalyseurs permettant l'obtention constante de la température correspondant à la vitesse maximale de réaction ; 3° efficacité de l'absorption de l'anhydride sulfurique formé par catalyse.

Les gaz de grillage. — La nécessité de la purification des gaz avant la catalyse a fait adopter presque sans exception dans les fabriques modernes les fours à marche automatique. On peut ainsi ne pas employer de très grandes chambres à poussières (comme celles qui sont indispensables pour le procédé aux chambres marchant avec des fours mécaniques) ; on peut placer le ventilateur presque directement après les fours et l'appareil de purification, position qui, comme on le sait, est la plus favorable au bon travail des fours ; on obtient, en plus, un grillage régulier des pyrites de composition constante, ce qui est très avantageux pour la catalyse (Pour le grillage des blendes on n'a guère d'expérience pratique des fours mécaniques parce que, pour les blendes pauvres à 20-27 °/₀ de soufre, on est obligé d'employer des fours à chauffage par la houille. Néanmoins, dans son brevet allemand 172586 la *Maschinenbauanstalt Humboldt* à Kalk, près Cologne, préconise pour le grillage mécanique des blendes un four sans combustible carboné. Le four mécanique pour le grillage de la blende est relié à un four à main dans lequel on brûle soit du minerai riche en soufre, soit du soufre pur, de sorte que le gaz sulfureux chaud, mélangé d'oxygène qui en sort vient entretenir la combustion dans le four mécanique. Seuls des essais en grand pourront nous renseigner sur l'efficacité de cette combinaison). Parmi les fours mécaniques recommandés en Angleterre et en Amérique, il faut citer ceux de Frasch, Brien,

Spencer, Jonson (qui est une modification de celui de Mac Dougall) ; en Allemagne, en Autriche et en France on emploie surtout les fours de Herreshof, de Kaufmann, de Siemens et de Edwards.

Comme les gaz des hauts fourneaux, les gaz de grillage renferment deux sortes de poussières : une poussière lourde, formée des particules entraînées de la charge ou des produits de décomposition produits pendant le grillage et une poussière excessivement fine.

La poussière lourde se dépose facilement dans des chambres à poussière construites de façon normale. C'est la forme cylindrique qui est préférable ; on y dirige les gaz tangentiellement et ils viennent frapper des parois qui les forcent à passer, toujours tangentiellement, d'un compartiment à l'autre de la chambre, pour être finalement entraînés dans un canal vertical central. C'est cette construction qui utilise le mieux l'espace total de la chambre, elle diminue peu la vitesse du courant gazeux et, donnant aux gaz le chemin le plus long possible à parcourir, les purifie très bien de leurs poussières.

La seconde sorte d'impuretés, d'une finesse excessive, est, pour ainsi dire, suspendue à l'état de brouillard dans les gaz. Ces poussières sont entraînées même à de très grandes distances par le courant gazeux et leur élimination présente de grosses difficultés techniques. Tandis que dans les gaz des hauts fourneaux ce genre de poussières est constitué essentiellement, à ce que l'on croit, par des oxycarbures de fer et du sulfure de silicium difficilement absorbables, les « poisons » des gaz de grillage sont composés d'arsenic, de soufre, de sélénium, de chlore, d'acides chlorhydrique et sulfurique et d'eau. Le procédé de purification employé presque partout actuellement dans les fabriques d'acide sulfurique est analogue à celui qu'on a employé jusqu'en 1890 pour les gaz des hauts fourneaux ; en principe, il consiste à laisser tout d'abord la poussière se déposer librement d'elle-même ou à refroidir lentement les gaz, puis à les faire passer à travers des purificateurs humides et secs et des filtres. Dans les purificateurs les gaz s'écoulent lentement en étant maintenus au contact le plus fréquent de surfaces aussi grandes que possible sur lesquelles les poussières se déposent mécaniquement. D'autre part, les purificateurs humides éliminent l'eau et l'acide sulfurique des poussières, ce qui augmente leur poids spécifique et facilite leur dépôt.

D'après ce que nous avons dit voici les bases du système de purification des gaz dans la plupart des fabriques d'acide sulfurique par contact : au sortir de la chambre à poussières tangentielle, les gaz du grillage traversent un large tube de fonte un peu incliné de 5 mètres de long environ. Ce tube est muni d'un dépotoir, où se réunissent tous les dépôts et qu'on nettoie facilement avec un râcloir. Le tube en fonte débouche dans un réfrigérant qui consiste en un cylindre de fonte et un cylindre de plomb ; leur partie inférieure est en tronc de cône et plonge dans un bain d'eau. Pour assurer le nettoyage continu des parois du réfrigérant et le dépôt rapide des impuretés solides et liquides du gaz, on dirige de la vapeur en sens inverse du courant gazeux. Les produits qui se condensent s'écoulent dans le joint hydraulique et un siphon de plomb en entraîne continuellement les matières solides qui se déposent. L'introduction de vapeur d'eau dans l'atmosphère gazeuse élève le point de rosée et les gouttelettes d'eau tombent sur le sol avec les poussières. A partir du réfrigérant à air les gaz passent dans des laveurs en plomb dits à cloche, les premiers laveurs renferment de l'eau, le dernier de l'acide sulfurique concentré ; on renouvelle journellement l'eau et hebdomadairement l'acide sulfurique. Au sortir des laveurs les gaz passent dans trois tours garnies, la première de morceaux de grès, la seconde de coke, la troisième de scories basiques et sulfureuses de hauts fourneaux. Dans les deux premières tours on fait ruisseler de l'acide sulfurique, la troisième travaille à sec. Le gaz traverse encore un séparateur d'humidité en fer forgé — modification des séparateurs employés pour les hauts fourneaux — qui sert également d'égaliseur de pression et dont le manomètre indique généralement 40 millimètres d'eau.

Les gaz ainsi purifiés et desséchés sont repris par un ventilateur réglable en fer forgé, plombé à sa partie supérieure ou par un compresseur et envoyés à travers un réservoir et un régulateur de pression aux surchauffeurs. Le réservoir est muni d'un manomètre, qui indique, en général, 45 millimètres d'eau et d'un tube de prise d'échantillons.

On détermine ordinairement la teneur en anhydride SO^2 par la méthode de Reich, mais plus rapidement et plus facilement au moyen de la pipette d'absorption de Hempel combinée avec une burette à gaz de Winkler. L'oxygène est absorbé dans un appareil d'Orsat simplifié (à un seul flacon absorbeur) avec du phosphore ou à l'aide d'une toile fine en fil de cuivre immergée dans un liquide composé de demi-partie d'ammoniaque à 22 $^0/_0$, et demi-partie de chlorure d'ammonium en solution concentrée (ou, suivant Hempel, de demi-partie d'ammoniaque $d = 0{,}93$ et demi-partie $(AzH^4)^2\ CO^3$ en solution concentrée). On détermine le degré de pureté et de siccité des gaz, soit en les filtrant sur un tampon taré d'ouate, soit par la méthode optique de Fyndall, soit à l'acide de l'appareil de Simon (D. R. G. M. 251500). L'appareil de Stolberg (D. R. P. 171248), qui permet de déterminer simultanément les teneurs en SO^2 et O^2 et le degré de pureté et de sécheresse en enregistrant automatiquement les résultats obtenus, mérite une mention spéciale.

Bien que le procédé que nous venons de décrire produise des gaz très purs et très secs, ce qui a pour résultat une activité durable et non affaiblie de la masse de platine, il présente divers inconvénients techniques qui nécessitent une visite fréquente des appareils et nuisent à la continuité de la fabrication de l'anhydride sulfurique. En outre, les appareils de refroidissement et de purification humide et sèche ont de très grandes dimensions parce que les poussières se déposent et se mouillent difficilement. L'action du choc des particules contre le remplissage des tours est peu efficace parce que, pour une pression de 40 millimètres, la vitesse des gaz est peu considérable. Le garnissage des tours se colmate aussi peu à peu par les poussières et ce fait modifie les conditions dans lesquelles la masse gazeuse s'écoule vers les catalyseurs.

Ce sont les maîtres de forges qui, les premiers, ont voulu se libérer d'un principe de purification aussi peu pratique. En 1894, Thwaite à Wishaw, avait indiqué l'importance de l'emploi des gaz des hauts fourneaux (dont 24-34 $^0/_0$ sont combustibles) non seulement pour le chauffage de l'air, des chaudières à vapeur et des montejus, mais aussi pour les moteurs à gaz. Une tonne de fer fournit 4 500 mètres

cubes de gaz dont 2 000 mètres cubes sont disponibles. Si l'on calcule qu'il faut environ 3 mètres cubes de gaz (à 2 700 calories) pour produire 1 HP-heure, il en résulte qu'une tonne de fer peut produire 28 HP-heure, ou un haut fourneau de 300 tonnes, en 24 heures, environ 8400 HP-heure. Mais, avant de connaître le principe de purification que nous venons de décrire, jusque vers 1890, il ne pouvait être question d'utiliser ces forces considérables et gratuites par l'intermédiaire des moteurs à gaz : les gaz des hauts fourneaux contiennent 12-45 grammes de poussières et 160-300 grammes d'eau par mètre cube ; après refroidissement et purification par voies sèche et humide ils renferment encore 2-3 grammes de poussières par mètre cube, cela suffisait à détériorer en peu de temps les moteurs. C'est en 1901, qu'à Dudelange (Luxembourg), on s'avisa d'intercaler un ventilateur sur le trajet des gaz des hauts fourneaux ; comme il se remplissait de poussières, on eut l'idée de la chasser par injection continue d'eau ; on constata alors que le ventilateur réduisait la teneur en poussière de 2,7 gr. à 0,39 gr. Une ère nouvelle commença pour la purification de ces gaz du fait qu'on remplaça toutes les autres méthodes par celle de la purification par centrifuges. On put ainsi supprimer les appareils compliqués de refroidissement, de filtration à sec et de lavage et tout l'appareillage de purification des gaz d'un haut fourneau se réduit actuellement à un appareil centrifuge, un séparateur d'eau et un filtre à laine de scories.

Differdange remplaça le ventilateur unique par deux ventilateurs montés en série en leur adjoignant des injecteurs d'eau et des séparateurs de boues. Il arriva ainsi à faire tomber à 0,02 gr. par mètre cube la teneur en poussières des gaz. Les ventilateurs donnaient à l'eau et aux particules gazeuses une surface de contact trop faible ; on fit alors agir la force centrifuge sur les grandes surfaces brutes de trommels rotatifs combinés avec un ventilateur. Ce sont les purificateurs bien connus de Windhausen, de Sahlin et de Bian. Enfin E. Theisen fit breveter son excellent purificateur centrifuge dans lequel il tient compte, d'une part, de la difficulté avec laquelle l'eau imbibe les particules des poussières et provoque, d'autre part, un contact excessivement intime et une friction réelle contre les parois brutes du gaz qui se meut dans des conduits en spirales et de l'eau qui marche en sens inverse. Un appareil de Theisen traite plus de 1 200 mètres cubes de gaz par minute, il lui laisse 0,005 gr. de poussières par mètre cube et ces dernières traces sont enlevées par un filtre à laine de scorie. Le résultat de l'emploi de ce principe a été le suivant : en 1895, à Seraing, on installait le premier moteur d'essai d'une puissance de 8 HP, actuellement on utilise plus de 100 000 HP fournis par les gaz des hauts fourneaux. Les usines à gaz se sont empressées de suivre l'exemple des forges, pour éliminer du gaz d'éclairage, par ces méthodes, le goudron, l'ammoniaque, les combinaisons du cyanogène, la naphtaline, etc. Les usines de Munich ont installé, en 1904, un purificateur Theisen.

On effectue de la façon suivante, par le procédé centrifuge, la purification des gaz de grillage de la pyrite cuivreuse, de la pyrite et de la blende : au sortir de la chambre tangentielle, les gaz passent à travers un tube de fonte dans un purificateur centrifuge (du système Theisen, par exemple), de là, dans un laveur à acide sulfurique, un purificateur à sec, un régulateur de pression et enfin un réchauffeur. Au lieu des tours purificatrices à sec, naguère usitées, qui avaient un faible débit et s'obstruaient facilement, on emploie un appareil analogue à celui qu'a fait breveter la « Société anonyme de métallurgie » (D. R. P. 16834) et dont le remplissage est fait avec de la scorie de haut fourneau basique et sulfurée et granulée ; grâce au mouvement continu du garnissage dans le trommel pendant le passage des gaz, on évite toute obstruction en maintenant un contact intime entre les gaz et la scorie.

L'appareil de contact. — Un deuxième facteur important, c'est la composition de la masse de contact et la disposition de l'appareil de contact lui-même, de façon à obtenir une catalyse régulière avec le poids minimum de masse. Parmi les nombreux produits brevetés ou non, on peut distinguer comme ayant donné quelques résultats, uniquement les suivants : 1° l'amiante platinée ; 2° l'argile platinée cuite, en boules ou en morceaux ; 3° les oxydes métalliques du groupe du fer platinés; en particulier Fe^2O^3 platiné ; 4° les oxydes du groupe du fer, en particulier les résidus de grillage des pyrites exempts d'arsenic ; 5° $Fe^2O^3 + FeSO^4$; 6° $Fe^2O^3 + H^2SO^4$; 7° $Fe^2O^3 + As^2O^3$ ou As^2O^5 ; 8° Az^2O^5 ; 9° les sels fixes alcalino-terreux platinés.

Tandis que pour la première période de la catalyse on emploie tantôt l'une, tantôt l'autre de ces masses, pour la dernière période on se sert uniquement d'amiante platinée, d'argile platinée ou de sels alcalino-terreux fixes, rendus poreux et platinés. L'amiante platinée n'est dépassée par aucun autre produit au point de vue de sa capacité à faciliter la vitesse de réaction. Il se forme dans ce cas un composé intermédiaire poreux de platine et d'oxygène (pseudocatalyse) qui réagit avec l'acide sulfureux pour donner SO^3 et qui se reforme à partir de l'oxygène contenu dans les métaux gazeux, le plus facilement à la température de 450°. L. Wöhler, au Congrès international de Berlin, en 1903, a montré qu'il se formait un peroxyde de platine, ce qui confirme la théorie de M. Traube, appuyée du reste sur les expériences de Bach et Engler.

La composition des gaz entrants est réglée de façon que les gaz sortants renferment encore 10 °/₀ O^2 et 0,3 °/₀ SO^2.

L'emploi des masses telles que Fe^2S^3, $Fe^2O^3 + FeSO^4$, $Fe^2O^3 + Pt$, etc, pour la première période de catalyse, présente cet avantage qu'on peut marcher à une température beaucoup plus élevée (600°-700°) et qu'on augmente ainsi considérablement la vitesse de la réaction. De plus, on n'emploie qu'un réchauffeur et des purificateurs de dimensions beaucoup plus réduites que pour l'amiante platinée. Par contre, les masses à base d'oxyde de fer ont l'inconvénient de fournir un acide sulfurique impur, faiblement arsenical ; elles nécessitent l'emploi de catalyseurs plus grands, à cause de leur renouvellement fréquemment nécessaire et par suite plus de main-d'œuvre. Enfin le travail des fours de grillage est influencé fâcheusement par la scorie des masses de contact.

Pour platiner l'amiante, on neutralise une solution de chlorure de platine $PtCl^4$ par du carbonate de soude, et l'on ajoute le double du poids de platine de formiate de soude sous forme d'une solution à 7 1/2 °/₀ (avec la formaldéhyde la réduction s'effectue mal). On plonge alors de l'amiante déchiquetée

dans le liquide (40 d'amiante pour 3 de platine), puis on exprime à la presse et on laisse reposer 12 heures à 25°-30° ; on ne pourrait élever la température sans former du chlorure platineux $PtCl^2$, qui n'est pas réductible. On lave alors à l'acide chlorhydrique dilué, on sèche et l'on déchiquète à nouveau la masse.

L'amiante platinée usée est extraite à l'eau régale chaude, on évapore ensuite à sec, on reprend la masse par une solution de carbonate de soude pour précipiter le fer et on exprime.

Dans le liquide, on plonge alors de l'amiante fraîche, on enlève par un lavage à l'acide chlorhydrique le chlorure platinique en excès, le chlorure de sodium, l'hydrate ferrique, etc., on comprime, on sèche et déchiquète.

On remplit les tubes des catalyseurs en diminuant de haut en bas la distance qui sépare les couches d'amiante. La teneur en platine de l'amiante varie dans les diverses fabriques, mais on ne dépasse jamais 8 %. Certaines fabriques emploient partout la même amiante platinée en maintenant seulement plus élevée la température pour la première phase. D'autres usines emploient de l'amiante moins riche pour la première phase qui se fait plus facilement et une température plus élevée que l'optimum ; enfin, on opère quelquefois partout avec la même amiante et à la même température. Mais la température varie dans les tubes catalyseurs suivant la zone qu'ils occupent, on en suit la marche en plaçant des pyromètres à l'entrée du gaz dans les catalyeurs et à sa sortie. Nous signalerons à ce sujet un pyromètre pratique présenté par W.-H. Bristol, à la Société américaine des ingénieurs mécaniciens ; ce pyromètre est enregistreur, tient compte des variations barométriques et de celles de la température extérieure et est de construction simple et solide.

Tandis que dans la fabrication synthétique de l'acide azotique la réaction $Az^2 + O^2 = 2AzO$ absorbe 22 000 calories, que dans la fabrication du gaz à l'eau la réaction $CO^2 + H^2 = CO + H^2O$ en absorbe 10 000, d'où il résulte que l'élévation de température facilite la réaction, la réaction qui préside à la formation catalytique de l'acide sulfurique $2SO^2 + O^2 = 2SO^3$ s'effectue avec dégagement de 45 000 calories ; il faut donc éviter une trop forte élévation de température (supérieure à 450°) et utiliser en l'enlevant une partie de la chaleur dégagée. Pour atteindre ce but, la *Badische Anilin und Soda Fabrik* a breveté (D. R. P. 113932 et 115659) un dispositif beaucoup plus simple pour remplacer les récipients catalyseurs compliqués et coûteux. On a supprimé les dispositifs pour le mélange des gaz, les robinets et autres appareils, et l'on règle la température au moyen de l'air « secondaire » ou, au besoin, par les fumées des fours de grillage ; d'autre part, on utilise la chaleur de la réaction soit dans le catalyseur lui-même, soit pour réchauffer les gaz de la réaction pour la seconde période de la catalyse. Les gaz des fours purifiés, secs et froids, pénètrent dans un réchauffeur qui se trouve dans le catalyseur, mais est séparé de la masse de contact. Du réchauffeur les gaz passent dans les tubes catalyseurs verticaux de 3 mètres de long et 10 centimètres de diamètre, où la réaction s'effectue, reviennent en sens contraire envelopper extérieurement ces tubes, réchauffent les gaz pour la seconde catalyse, traversent les refroidisseurs à réfrigération externe par l'eau, et enfin pénètrent dans le système absorbeur d'anhydride sulfurique. Autour des catalyseurs, si cela est nécessaire, on peut faire circuler les fumées des fours, un dispositif à registre permet aussi d'envoyer autour des tubes à contact soit l'air extérieur, soit les fumées.

L'absorption. — Le troisième facteur important est l'absorption de l'anhydride sulfurique qui, le plus souvent, comme la catalyse, s'effectue en deux phases. On emploie partout comme absorbeur l'acide sulfurique à 97-99 %, à cause de sa densité élevée, de sa faible tension de vapeur, de sa faible attaque par le fer, mais la construction même des installations d'absorption varie beaucoup d'une usine à l'autre.

Un système qui a donné pratiquement d'excellents résultats est une modification de celui qu'a indiqué la Société anonyme de produits chimiques de l'Est, à Nancy, pour l'absorption de l'acide carbonique dans la fabrication de la soude à l'ammoniaque ; ces « absorbeurs à cloche », arrangés en étage, refroidis extérieurement à l'eau, sont en fer forgé pour l'acide à plus de 27 % SO^3 libre, en fonte pour l'acide à moins de 27 % SO^3 libre. Ils sont suivis d'une tour à plateaux du système Lunge-Rohrmann.

L'alimentation en acide se fait soit à l'aide de pompes à membrane, soit à l'aide de monte-acides automatiques de Delplace, Kestner ou Schutze, soit avec des pulsomètres surtout ceux de Trépont.

Les pompes et les monte-acide nécessitent peu de force ou peu d'air, mais ils sont chers et comportent des pièces délicates dont le remplacement est assez coûteux. Les émulseurs consomment beaucoup d'air, mais leur construction est simple et à bas prix ; ils ne nécessitent pas de réparations et peuvent élever l'acide à n'importe quelle hauteur ; il suffit, en effet, d'alimenter un petit réservoir en plomb par un premier émulseur et d'installer sur ce réservoir un second émulseur.

II. — Le procédé aux chambres.

Le procédé de contact, avec son rapide développement chimique, physico-chimique et mécanique au cours de ces dernières années est venu menacer l'existence du procédé aux chambres qui datait de 160 ans, puisque c'est en 1746 que Rœbouck a construit les premières chambres à Birmingham. Il était d'autant plus dangereux pour l'ancienne méthode qu'il ne permettait pas seulement, dès son principe, de préparer, sans concurrence possible, les diverses sortes d'oleum et le monohydrate ; il donne aussi les acides forts exempts d'arsenic et de fer directement. Enfin, il offre la latitude d'utiliser les sulfures pauvres en soufre, tels les minerais de cuivre et de zinc qu'on ne peut employer dans les chambres parce que les gaz fournis renferment moins de 6 % de SO^2 ; or, par le procédé de contact, on peut traiter des gaz à 2 % SO^2.

Marche du procédé aux chambres. — Le procédé aux chambres, tel qu'il s'effectue dans les installations les plus modernes, doit être envisagé de la façon suivante, conformément aux plus récentes théories physico-chimiques. Le mélange $AzO + AzO^2$ (suivant Lunge), ou le gaz Az^2O^3 (suivant Raschig),

agit comme catalyseur et la réaction s'effectue, soit dans le Glover, soit dans les chambres, d'une façon réversible :

$$SO^3 + Az^2O^3 + H^2O \rightleftarrows H^2SO^4 + Az^2O^3$$

De même que dans le procédé de contact, la catalyse, et les phénomènes qui l'accompagnent, est progressive. La première phase s'effectue dans le Glover où la température atteint vraiment son maximum ; les phases subséquentes ont lieu dans les chambres et les tours intermédiaires, où, en raison de la diminution de concentration des gaz entrant en réaction, la température devient de plus en plus basse. Par l'action réfrigérante des parois, on évite les excès de température nuisibles à la bonne marche de la réaction, c'est donc contre les parois que le rendement en H^2SO^4 est maximun. De plus, l'agent catalytique est, dans la première phase, comme dans le procédé de contact, à concentration plus élevée que dans les autres. Le produit formé (H^2SO^4) est condensé de phase en phase par refroidissement et par injection d'eau, ce qui favorise l'état d'équilibre dans le sens du rendement maximum, comme pour toutes les réactions réversibles. Le rendement diminue avec la concentration, il est par mètre cube 200 fois plus élevé dans le Glover que dans les chambres ; il devient très faible dans la dernière chambre. A chaque passage d'une chambre à l'autre, l'équilibre est modifié par la variation d'intensité et de direction des courants, si bien que la seconde moitié d'une chambre travaille moins que la première. On obvie au ralentissement de la réaction en augmentant les frictions des gaz, en abaissant leur température par leur choc contre les parois et le ruissellement plus intense de l'acide augmentant aussi, ainsi, l'élimination du produit formé. On peut dire que le processus se revivifie par passage d'une chambre à l'autre. Enfin, dans les tours finales et de Gay-Lussac, les oxydes d'azote qui sortent des chambres sont absorbés par de l'acide froid à 60° pour former de l'acide nitrosylsulfurique :

$$O = Az - O - SO^2 - OH \text{ (Lunge)},$$

ou nitrosulfurique :

$$\begin{matrix} O \searrow \\ \quad Az - SO^2 - OH \text{ (Raschig)}. \\ O \nearrow \end{matrix}$$

Dilué à 58° et porté dans le Glover à une haute température, cet acide restitue les oxydes d'azote.

Les progrès obtenus ces dernières années portent principalement sur l'obtention d'une plus forte quantité d'acide sulfurique par mètre cube de chambre, sur une marche plus intensive. Il est curieux de voir qu'admise en France, en Angleterre et en Amérique, cette méthode rencontre passablement d'opposition en Allemagne. Grâce à elle, on obtient actuellement 12 kilogrammes d'acide des chambres par mètre cube d'espace en brûlant 1 kilogramme de soufre par 0,5 — 0,8 m. c., et cela avec un rendement égal aux 98 % du rendement théorique. Pour favoriser les réactions dans les chambres, on a introduit récemment les perfectionnements suivants : Pour augmenter le nombre et la vitesse des ions entrant en réaction, on a augmenté la proportion de l'agent catalytique dans le Glover et dans les chambres ; on a enrichi les gaz de grillage en SO^2 (jusqu'à 9 %) en utilisant des fours mécaniques ; on a favorisé par des ventilateurs le passage des gaz de grillage à travers tout le système, leur donnant une vitesse jusqu'à 12 fois supérieure à celle qu'ils avaient jadis ; on élimine plus rapidement l'acide formé par injection d'eau, intercalation de tours intermédiaires, enfin, on a adopté des proportions plus rationnelles pour les chambres, le Gay-Lussac et le Glover. Nous sommes opposés à la manière de voir de Raschig (*Zeits angew. Ch.*, **1905**, 33) qui attribue l'action de la circulation plus rapide des gaz nitrés et la production plus forte d'acide par mètre cube à l'élévation plus forte de la température. Dans la marche intensive, cette circulation plus considérable s'explique simplement par la nécessité de tenir compte du passage douze fois plus rapide du gaz dans les chambres, et de ne pas laisser sortir du système des gaz qui n'auraient pas été soumis à la catalyse. Que la circulation plus active des gaz dans le système dégage plus de chaleur, c'est une conséquence naturelle du travail intensif, mais ce n'en est pas la cause, comme le croit Raschig.

La ventilation. — Les avis des techniciens tels que Falding (*Zeits. ang. Ch.*, **1905**, 1265), Guttmann (*Mon. Sc.*, **1904**), Luty (*Zeits. ang. Ch.*, **1905**, 1253), Niedenfuhr (*Ibid.*, **1906**, 61), Schliebs (*Ibid.*, **1905**, 1900), Hartmann-Benker (*Ibid.*, **1906**, 19), etc., sont très partagés sur la position la plus favorable à donner au ventilateur dans le système des chambres.

En raison de l'importance considérable de cette question, nous avons fait de longs et minutieux essais avec des systèmes de chambres différents, en plaçant, dans un même système, un ventilateur en fonte plombée tantôt en tête, tantôt en queue. Nous indiquons ci-dessous les résultats auxquels nous sommes arrivés. Mais il faut remarquer, d'une façon générale, qu'en plaçant le ventilateur en tête on trouve une perte d'acide nitrique beaucoup plus forte, et que si l'on a un gain en acide sulfurique, il n'est pas proportionné à cette perte.

I. — La position du ventilateur entre les fours et le Glover est très favorable à la marche des fours qui sont, dans ce cas, presque absolument indépendants de la marche des chambres ; la marche des chambres y gagne surtout si l'on place un second ventilateur en queue, il faut alors répartir le tirage nécessaire dans tout le système entre les deux ventilateurs. Mais, placé ainsi, le ventilateur de tête est rapidement usé par la poussière des gaz surchauffés, il est rapidement obstrué d'acide arsénieux et de poussière, la tour de Glover, elle aussi, s'encrasse rapidement à cause du tourbillonnement des poussières.

II. — On favorise aussi la marche des fours en plaçant le ventilateur entre le Glover et la première chambre, mais ce sont, dans ce cas, les gaz nitrés qui attaquent rapidement le ventilateur ; le Glover s'emplit de poussières, la perte en $HAzO^3$ est particulièrement élevée ; la pression dans les chambres est toujours supérieure à celle que nécessite une bonne marche ; l'usure du plomb des chambres est plus forte et la conduite de la fabrication plus difficile que d'ordinaire.

Niedenführ a breveté (D. R. P. 140825) l'intercalation du ventilateur entre deux Glover; quand on en emploie deux on les place forcément en série, on a reconnu, en effet, en pratique, l'impossibilité de répartir régulièrement les gaz dans deux Glover placés en dérivation l'un par rapport à l'autre. Le procédé a été introduit dans quelques fabriques. On a considéré comme très important, au cours de ces dernières années, de décharger si possible ds ses nombreuses fonctions, le Glover au profit de l'une ou de l'autre; on sait, en effet, qu'il agit comme producteur d'acide, alimentateur d'acide azotique et d'eau, purificateur, refroidisseur, vaporisateur, dénitrificateur et égaliseur de pression. C'est ainsi qu'en employant le système à deux Glover, Niedenfuhr en veut employer un surtout comme purificateur pour les gaz et évaporateur, l'autre comme dénitrificateur et réfrigérant; l'acide sulfurique nitreux qui sort du Gay-Lussac alimente, avec l'acide nitrique neuf, le deuxième Glover et l'acide sortant de celui-ci le premier; pour obtenir la température nécessaire à la dénitrification on envoie dans le deuxième Glover de la vapeur d'eau; nous avons, avec avantage, surchauffé cette vapeur. D'après un autre brevet (Br. français 343156), Niedenfuhr emploie encore le système des deux Glover pour purifier les gaz dans le but d'obtenir directement de l'acide des chambres exempt d'arsenic et incolore; pour cela il intercale entre les deux tours des filtres à coke qui sont des caisses prismatiques garnies de plomb et remplies de coke métallurgique, dur et brillant, concassé à des degrés différents; le ventilateur aspire les gaz à travers la première tour et les trois premiers filtres et les refoule dans le dernier filtre et le second Glover.

III. — La position du ventilateur entre la dernière chambre et le dénitrificateur n'est pas pratique. La dernière chambre serait ainsi sous une trop forte dépression et le ventilateur serait attaqué par les acides résiduaires.

IV. — Enfin on peut placer le ventilateur entre les deux Gay-Lussac, et s'il y en a trois entre le second et le troisième. Dans le cas où l'on emploie des tours finales à plateaux de Lunge, c'est la position la plus favorable. Il faut seulement faire tourner le ventilateur à la bonne vitesse et régler convenablement les registres entre les chambres. Dans ces conditions on ne perd, avec une marche facile, sûre et régulière, que 0,4 à 0,6 kil. d'acide azotique, dans le cas de la pyrite, 0,75 à 0,8 kil. dans le cas de la blende ou de pyrite cuivreuse pauvre, par 100 kilogrammes d'acide des chambres. Placé ainsi un ventilateur peut travailler pendant plus de trois ans sans réparation.

Les avis sont partagés sur la pression qui doit exister à l'intérieur des chambres. Lunge, dans un système de trois chambres, ne veut qu'un léger excès de pression dans la première, équilibre dans la seconde et dépression dans la troisième. A la Rhenania, on travaille avec excès de pression dans toutes les chambres. Niedenführ a admis d'abord que le rendement en acide par mètre cube de chambres augmentait avec la pression, puis il est revenu de cette idée. Dans nos expériences sur la position du ventilateur, nous avons étudié aussi l'action de la pression en mesurant chaque fois : 1° le rendement en acide par mètre cube de chambre; 2° la perte en acide azotique; 3° l'acidité totale des gaz à leur sortie. En fait, le rendement par mètre cube augmente, en général, quand la pression dans les chambres augmente, mais la perte en acide azotique devient plus forte en même temps. Quand il y a surpression ou dépression dans le premier Gay-Lussac, l'acidité des gaz augmente, elle diminue quand il y a équilibre; elle est minimum pour les systèmes travaillant d'après les principes de Lunge.

Les chambres. — En ce qui concerne les modifications apportées, au cours de ces dernières années, à la forme et à la grandeur des divers appareils qui constituent une installation de chambres pour marche intensive, nous devons tout d'abord signaler que l'on a dû augmenter notablement les dimensions des tours de Glover et de Gay-Lussac, en raison de l'augmentation de vitesse des gaz traversant le système et de la proportion plus forte d'acide nitrique. En outre, on a envisagé, d'une façon plus sérieuse, le mode de disposition et les propriétés de la masse constituant le remplissage des tours.

Contrairement à ce qu'en pense Luty (*Zeits. ang. Ch.*, **1905**, 32) il faut attacher une grande importance à ce point et arriver, dans la marche intensive, à ce que le garnissage des tours présente au ruissellement la surface maximum afin de favoriser un mélange très intime et incessamment renouvelé des gaz, des vapeurs et des particules liquides qui le traversent rapidement. En plus, il ne faut pas qu'il se produise d'obstruction, ni de répartition inégale des gaz (espaces nuisibles); il faut aussi que la perte de charge dans la tour soit aussi faible que possible. En maintenant ces conditions, on réduit aussi les dimensions de la tour. Naturellement il faut donner du poids surtout à la répartition la plus rationnelle de l'acide de lavage. La construction du Glover de Niedenführ, qui permet le changement rapide du garnissage à la partie inférieure surtout attaquée, a donné industriellement de bons résultats; il en est de même pour la combinaison du Gay-Lussac avec des tours à plateaux de Lunge.

La forme et les dimensions des chambres ont été beaucoup modifiées, en vue d'obtenir le maximum horaire d'acide par mètre cube d'espace. La meilleure forme est certainement la forme ronde; on le conçoit facilement en partant de l'excellente définition de Sorel (*Bull. Soc. ch. Ind.*, Mulhouse, **1889**, 240) : la formation de l'acide sulfurique dans les chambres peut être ramenée, d'une part, à la distillation des oxydes d'azote des endroits à basse température (parois de la chambre) vers ceux à haute température (milieu de la chambre) et, d'autre part, d'une distillation en sens inverse des vapeurs d'eau des endroits à haute température vers les endroits à basse température. La pratique a abouti au même résultat : avec les chambres rondes, en dirigeant les gaz dans le milieu, la double distillation s'effectue d'une façon absolument régulière sans qu'il y ait d'espaces nuisibles comme dans les chambres quadratiques qui travaillent sans excès de pression.

De plus, la production la plus intense ayant lieu au voisinage des parois, les chambres les plus productrices sont les chambres relativement de faible section, rondes ou carrées. On aurait pu croire que c'étaient les chambres basses, en raison du rapprochement de leurs parois horizontales, qui seraient le plus recommandables. En fait, c'est le contraire pour la marche intensive. Les gaz entrant par la partie supérieure dans les chambres hautes sont forcés, par le ventilateur, contrairement à leur tendance, à ressortir rapidement par le bas. Plus la hauteur est grande, plus le mélange est intime et

plus l'action réciproque des composants est intense. Mais l'influence de la distance des parois horizontales vient néanmoins limiter cette hauteur

En résumé, ce sont les chambres cylindriques, de faible diamètre, de grande hauteur qui sont les meilleures. C'est à cette construction que les chambres tangentielles de Meyer doivent leur succès souvent constaté. Ensuite, il faut préférer les chambres quadratiques élevées. Nous n'avons pas de renseignements sur les résultats pratiques fournis par les chambres de ce type de W. Grosse (D. R. P. 162218) qui sont une modification des chambres de Meyer. En tous cas, elles sont contraires à la technique moderne qui recherche surtout la simplicité.

D'après le brevet Neumann (D. R. P. 169729) on obtiendrait l'acide sulfurique exclusivement dans des tours de Glover successives, arrosées d'acide sulfurique nitreux. Mais cette idée est aussi vieille que la tour de Glover elle-même. Feu Niedenführ s'occupait de remplacer totalement les chambres par des tours de Lunge. Guttmann est d'avis que cette idée est irréalisable (*Journ. Soc. chem. Ind.*, **1903**, 331). Si nous nous sommes un peu étendus sur ces questions c'est que les idées des techniciens sur ce point sont souvent diamétralement opposées.

Les canalisations de gaz et de pulvérisation d'eau devront déboucher au milieu des chambres rondes ; pour les chambres à pans, surtout pour celles qui sont longues, ces canalisations, munies d'embranchements, devront se prolonger sur presque toute la longueur, comme Delplace l'effectuait dans son système du reste vieilli. La double distillation de Sorel s'établit ainsi régulièrement et la seconde moitié de la chambre travaille d'une façon beaucoup plus intense.

Tours intermédiaires. — Nous avons déjà signalé et démontré les excellents services que rendent les tours intermédiaires. Mais nous ne sommes absolument pas d'accord pour qu'on emploie comme telles les tours de Lunge-Rohrmann. Elles sont moins réfrigérantes, elles gênent plus le tirage, elles résistent moins que les simples tours en plomb à garniture d'anneaux de grès plus économiques et que la pratique nous a démontrées excellentes. Nous ne partageons pas non plus l'avis de Lunge sur l'utilité de placer une tour à plateaux (ou une tour quelconque) avant le Gay-Lussac en l'arrosant d'acide sulfurique dilué (30°Bé) ou même d'eau. Cette tour rend illusoire l'action desséchante de la dernière chambre. Les gaz qui en sortent saturés d'eau diluent l'acide du Gay-Lussac en diminuant sa faculté d'absorber les oxydes d'azote. Par contre, un réfrigérant en plomb de Benker, placé avant le Gay-Lussac, rend de bons services quand les conditions locales sont telles qu'on ne peut placer un long tube de communication entre la dernière chambre et la tour de Gay-Lussac. D'autre part, on obtient d'excellents résultats en plaçant une tour à plateaux de Lunge après le dernier Gay-Lussac. L'importance d'une tour ainsi placée ressort déjà du fait suivant signalé par Inglis (*Journ. Soc. chem. ind.*, **1906**, 149). La moitié environ de la perte en azote dans les chambres est due à la mauvaise absorption des oxydes d'azote dans le Gay-Lussac. Messel, Divers, Hogheau, Guttmann et Reide ont donc raison quand ils affirment qu'on peut réduire la perte en azote à un minimum en rendant cette absorption rationnelle. En fait, l'adjonction d'une tour à plateaux a permis à Hogheau (*Journ. chem. Soc. ind.*, **1903**, 643) de réduire à 1,3 kil. d'azotate de sodium par 100 kilogrammes de soufre brûlé, ou à 0,4 kil. d'acide azotique à 36° par 100 kilogrammes d'acide des chambres la perte en azote ; ce résultat concorde absolument avec ceux que nous avons obtenus.

III. — L'acide des chambres exempt d'arsenic.

On a cherché, par les procédés suivants, à lutter contre l'avantage que présente le procédé de contact (au platine) de produire directement de l'acide exempt d'arsenic : 1° par purification préalable et filtration des gaz de grillage ; 2° par purification de l'acide produit au moyen de sulfures métalliques ; 3° par purification avec l'acide sulfhydrique gazeux. Le premier procédé si important qu'il soit n'est pas encore entré dans le domaine de la pratique, car une purification ne va pas sans un refroidissement de gaz, suivi d'un réchauffage — comme dans le procédé de contact — et l'on renchérirait trop ainsi l'acide des chambres.

Dans la seconde méthode on traite l'acide sulfurique par une solution de sulfure de calcium, on laisse déposer et l'on décante ou l'on filtre sur de la silice, de l'amiante ou du sable. On prépare facilement la solution de sulfure en chauffant dans un autoclave à agitateur de l'eau, de la chaux et de la fleur de soufre dans les proportions de H^2O : CaO : S :: 1000 : 75 : 50.

On obtient ainsi une solution brun foncé pesant 12°-15° Bé. On la passe au filtre presse et on l'emploie telle quelle. Si l'on veut, en même temps, éliminer le cuivre de l'acide, il faut calculer la chaux en conséquence. L'arsenic est précipité totalement si l'on n'a pas un excès de sulfure de calcium.

Le plus souvent on emploie la méthode de Freiberger, l'acide sulfhydrique gazeux. Elle présente plusieurs idées peu pratiques, aussi l'avons-nous modifiée en installant avant la tour de Freiberger des absorbeurs à cloche en plomb, renfermant des cloches superposées. Avec un ventilateur en queue, on aspire l'acide sulfhydrique des laveurs dans l'absorbeur et dans la tour, qui, dans ce cas, peut être de dimensions réduites. L'acide à purifier coule de la tour dans les absorbeurs et de là dans un filtre où l'on crée une dépression avec le même ventilateur. On le reprend ensuite par un monte-acide. Le filtre constitue la partie faible de l'installation, le sulfure d'arsenic qui se forme est très volumineux, il obstrue rapidement les filtres qui doivent être soigneusement construits et établis de façon à ce qu'on puisse leur substituer rapidement des filtres de réserve.

IV. — L'acide sulfurique concentré.

La concentration économique de l'acide des chambres a fait, ces dernières années, l'objet de nombre de brevets. Il s'agit en effet de favoriser les chambres dans leur lutte commerciale contre le procédé de contact, en ce qui concerne les acides concentrés. Parmi les nombreux appareils qui ont donné de bons résultats pratiques, il faut distinguer ceux qui travaillent avec chauffage indirect et ceux qui tra-

vaillent avec chauffage direct. A la première classe appartiennent les appareils de Delplace, ceux en platine-or de Heraeus et les chaudières beaucoup plus économiques de Kessler-Faure, en platine avec chapiteau de plomb, concentration préliminaire jusqu'à 60°Bé dans des bacs de plomb et concentration subséquente jusqu'à 97-98 % dans des chaudrons de fonte à parois séparatrices en zig zag. Pour les concentrations préliminaire, principale et finale, cette installation est munie d'un chauffage à alimentation automatique ; on obtient ainsi une concentration très régulière. En raison de leur conductibilité ces chaudières nécessitent peu de combustible, fournissent beaucoup d'acide et travaillent régulièrement et à bon marché. Mais elles ne peuvent être employées pour concentrer l'acide du Glover ni les acides résiduaires ; de plus, elles donnent une forte proportion d'acide distillé, enfin leur prix s'oppose à ce qu'elles se répandent beaucoup.

On emploie fréquemment le dispositif à capsules de porcelaine de Benker ; il est bon marché, nécessite rarement des réparations sérieuses, son maniement est commode et il fournit un acide limpide pur, atteignant, en pratique, au maximum 65°,5 Bé ; la proportion d'acide distillé est faible. Ses inconvénients sont qu'il consomme plus de charbon que les procédés qui précèdent, que son débit est plus faible, que son encombrement est plus grand et que ses longs et bas carnaux à fumée s'obtruent facilement de cendres et de suie, surtout s'il n'est pas branché sur une cheminée à fort tirage. Pour réduire encore le prix de l'installation Benker, on la construit en réfractaire au lieu de lave de Volvic, mais ce produit est rapidement détruit par les vapeurs acides chaudes.

Enfin, à ce groupe appartient encore la méthode de Zauner à bacs en fonte recouvertes de plaques résistant aux acides et reliées par un joint de ciment approprié. On n'est pas encore parvenu à faire le revêtement intérieur en lave. Cet appareil marche sans dépense de charbon, sans main-d'œuvre, sans grand encombrement ; il ne donne pas d'acide distillé, les bacs étant placés sur des supports dans le canal reliant les fours à pyrite au premier Glover ; ils sont ainsi chauffés par les gaz de grillage et l'acide distillé se rend directement dans le Glover. Les appareils de concentration de Zauner sont déjà installés dans deux fabriques allemandes et dans une fabrique belge. Voici quelques renseignements résultant d'une période de marche de cinq ans avec des fours à blende (blende à 25 % S et 7 % CaO) : 1° Quand on veut concentrer l'acide des chambres, les chaudières préliminaires en plomb reposent directement sur le canal recouvert de plaques de fonte, de là, l'acide s'écoule à 60° environ dans l'installation de concentration proprement dite ; si l'on concentre l'acide à 60° du Glover, il ne fait que se réchauffer dans les chaudières en plomb. On établit toujours deux canaux, chacun avec une batterie de concentration, chacun servant de réserve à l'autre, un jeu de registres permet de mettre facilement en circuit l'un ou l'autre canal ; 2° Suivant le minerai de soufre, la production par mètre carré de surface des chaudières oscille entre 1 500 et 2 400 kilogrammes d'acide commercial à 66°Bé. Si l'on veut préparer de l'acide à 97-98 % H^2SO^4, il suffit d'enlever la garniture des derniers bacs de fonte ; 3° En traversant le canal de concentration les gaz abaissent leur température de 450° à 440°. Des mesures effectuées sur deux systèmes identiques de chambres, de 4 000 mètres cubes chacun, avec des gaz à 450°-500°, dont l'un marchait sans et l'autre avec installation de concentration donnèrent des différences de température dans le Glover et dans les chambres de 2°-3°, rarement de 5° ; 4° Les bacs doivent être visités et nettoyés tous les deux mois, ce qui cause un arrêt de 24 heures ; 5° Une installation marche environ 6 mois sans réparations sérieuses, mais doit être totalement renouvelée au bout d'un an ; 6° L'installation est très peu coûteuse, elle doit revenir à environ 2 500 marks pour 4 tonnes d'acide sulfurique commercial à 66° par 24 heures. Signalons enfin ce fait curieux que loin d'avoir une influence défavorable, ces installations ont, sur la marche des chambres, une action régulatrice. On peut expliquer ce phénomène par un mélange plus intense des gaz de grillage avec l'eau nécessaire à la réaction. Lunge (*Soda-Industrie*, I) signale que la marche des chambres ne souffre nullement du grillage du minerai humide, ce sont les fours qui fonctionnent alors mal.

Parmi les installations à chauffage direct, nous signalerons l'appareil à gros débit de Kessler qui est très répandu. En fabriquant 8 à 10 tonnes d'acide à 66° ou 14 tonnes d'acide à 60°Bé par 24 heures, nous consommions 1 000 kilogrammes de coke (1 partie de fin et 3 parties de gros) et 500 kilogrammes de coke environ pour les deux injecteurs. Nous pouvons confirmer comme il suit les indications de Lunge sur cet appareil. La température de concentration est de 150°-165° pour l'acide à 66°, de 120° pour l'acide à 60°Bé. La pression de la vapeur pour les injecteurs est de 4 1/2 at., la dépression dans le saturex de 5 centimètres, par chaque plateau du récupateur, il faut compter 1 centimètre de plus. On remplit le générateur deux fois par 24 heures. Nous ne conseillons pas de concentrer l'acide au-dessus de 65°,5-66°Bé, la température s'élevant trop, ni de concentrer l'acide du Glover ou les acides résiduaires. On ne doit pas non plus faire repasser dans l'appareil tout l'acide distillé et il faut toujours alimenter avec l'acide des chambres et l'acide distillé du trop plein par le plateau supérieur du récupérateur. C'est le meilleur mode de faire tant au point de vue de la bonne marche que de la durée de l'appareil.

Les inconvénients de l'appareil de Kessler sont : la dépense assez forte de vapeur des injecteurs, l'entraînement d'un peu d'acide par les gaz qui sortent des caisses à coke, l'attaque fréquente des transmissions électriques de l'usine ; le mauvais fonctionnement fréquent des injecteurs qui sont évidemment la partie la plus faible de l'appareillage, il se produit ainsi souvent une fusion de l'enveloppe de plomb, ce qui arrive aussi dans le récupérateur à la suite d'accidents aux couvercles de porcelaine.

Nous ne dirons de l'appareil de Krell (D. R. P. 83540 et 108532) qu'une chose, c'est que son point faible est le tube de fonte où se fait la concentration. L'appareil de Gaillard (Barcelone) est une modification de celui de Kessler. A notre connaissance, il est encore dans la période d'essai et il faut encore que la pratique confirme les résultats indiqués par Hartmann et Benker (*Zeits. ang. ch.*, **1906**, 64).

V. — Acide pour accumulateurs.

On traite les acides distillés provenant de la concentration de l'acide des chambres pour acide pour accumulateurs à 22°-23°Bé. S'ils proviennent d'appareils de Benker ou de Kessler, ils doivent être d'abord filtrés pour en séparer les particules de charbon qu'ils renferment, sur des morceaux de quartz, de ponce ou sur de l'amiante. Les acides provenant des appareils d'autres types sont directement chauffés et traités par l'air ou traités à l'air chaud pour en éliminer tous les produits volatils : Az^2O^3, SO^2, H^2S, etc.

L'acide pour accumulateurs doit remplir les conditions suivantes :

1° Etre limpide et incolore et ne sentir ni l'acide sulfureux, ni l'hydrogène sulfuré ;

2° Ne renfermer aucun métal lourd, ne donner aucun précipité avec une solution diluée de ferrocyanure ou de ferricyanure de potassium, mais au plus, une légère coloration ; ne donner aucun précipité sous l'action de l'hydrogène sulfuré, ni, après sur saturation par l'ammoniaque, par addition de sulfure d'ammonium ;

3° Etre exempt de combinaisons du chlore ; après addition de nitrate d'argent et d'acide nitrique, il doit au bout de 10 minutes être à peine opalescent ;

4° Etre exempt d'oxydes d'azote supérieurs : on mélange 2 centimètres cubes d'acide avec 4 centimètres cubes d'acide sulfurique pur et concentré, on refroidit et on ajoute un peu de brucine ; après dissolution totale, l'acide ne doit être que très faiblement coloré en rose. Cet essai ne doit être fait qu'en l'absence totale de combinaisons ferreuses ;

5° L'acide sursaturé de soude ne doit aucunement dégager par ébullition l'odeur de l'ammoniaque.

Pratique de l'industrie de la soude à l'ammoniaque (*suite*) [1].

Par **M. K.-W. Jurisch.**

(*Chemiker Zeitung*, XXIX, p. 1170.)

Récupérateur (allemand, Turmwascher, anglais, Tower washer). — La saumure purifiée qui entre en fabrication passe d'abord par le récupérateur pour y enlever l'ammoniaque entraîné des tours.

Comme le gaz qui provient des tours renferme aussi de l'acide carbonique, il y a, déjà dans le récupérateur, formation d'une petite quantité de bicarbonate qui peut causer des obstructions. Lorsque le récupérateur offre une résistance trop élevée au passage des gaz, la pression de l'acide carbonique qui entre dans les tours augmente. Il est alors très facile de se tromper et d'attribuer cette augmentation de pression au fait que les tours sont trop chargées. En voulant remédier à ce défaut, on tire alors trop de bicarbonate des tours et on ralentit l'alimentation en saumure ammoniacale, il peut alors arriver que le niveau du liquide dans les tours s'abaisse trop et que l'on obtienne une soude jaune.

Il est donc important de contrôler de temps à autre la régularité de la chute de pression dans les cinq compartiments du récupérateur. Dans ce but, chaque compartiment est muni d'un trou permettant de le faire communiquer avec un manomètre constitué par un tube en V partiellement rempli de mercure. Voici des mesures relevées en août 1886, dans une fabrique autrichienne, pendant la marche normale du récupérateur.

Compartiment	Pression cm. mercure	Augmentation de pression	Compartiment	Pression cm. mercure	Augmentation de pression
Supérieur N° 1	Souffle dans l'atmosphère	0	Supérieur N° 3	4,36	1,90
			» N° 4	6,40	2,04
» N° 2	2,46	—	Inférieur N° 5	8,60	2,20

Ces nombres sont la moyenne de trois mesures chacun. Le gaz s'échappe encore avec une pression notable du compartiment supérieur, mais on n'a pas relevé sa pression. La décroissance de la pression est, dans ce cas, absolument normale. La pression dans le compartiment inférieur est d'environ 1/11 d'atmosphère.

A N rtwich le 24 juillet 1880, la densité de la saumure était de 1,201, soit 24°,1 Bé. 1 centimètre cube équivalait à 5,06 c c. de solution d'argent. Après avoir traversé le récupérateur, elle présentait les caractéristiques suivantes :

	Ier Elément		IIe Elément	
Direct (10 centimètres cubes)	Acide N	4,0 c. cubes	Acide N	3,25 c. cubes
Distillé (10 centimètres cubes)	Acide N	5,3 »	Acide N	4,30 »
Chlore (1 centimètre cube)	Solution d'argent.	50,6 »	Solution d'argent.	50,40 »

Sa teneur en ammoniaque avait donc notablement augmenté.

Les gaz finaux de la carbonatation, sortant du récupérateur dans l'atmosphère, renfermaient, le 6 novembre 1886, avec des tours sans addition de sel

CO^2	10,5 °/₀
O^2	6,4 »
CO	0,26 »

---

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, **1907**, p. 104.

et avec des tours avec addition de sel, 3,5 à 6,0 vol. % CO^2, 1 litre des gaz finaux saturait directement 0,4 c. c. d'acide normal et après distillation 0,2 c. c. d'acide normal.

Laveur (allemand, Vorlagenwascher ; anglais, Vat washer). — Du récupérateur, la saumure s'écoule dans le laveur placé beaucoup plus bas, afin d'y absorber l'ammoniaque qui ne s'est pas condensée dans l'appareil d'absorption de la distillation. On n'a pas à craindre d'obstruction du laveur par le bicarbonate, car il n'est pas traversé par de l'acide carbonique, mais seulement par du gaz ammoniac très dilué. Par contre, il peut arriver, par suite d'une surcharge des appareils d'absorption, que l'écoulement du liquide soit gêné ; mais cela ne peut provenir que d'inattention ou de malveillance.

En juillet 1880, à Northwich, la saumure qui s'écoulait du laveur présentait les constantes suivantes :

	Ier Elément		IIe Elément	
Direct (10 centimètres cubes) . . .	Acide N	4,25 c. cubes	Acide N	5,0 c. cubes
Distillé (10 centimètres cubes) . .	Acide N	5,2 »	Acide N	6,25 »
Chlore (1 centimètre cube). . . .	Solution d'argent.	50,2 »	Solution d'argent	50,4 »

Dans la fabrique autrichienne, le titre moyen de la saumure au sortir du laveur était, pour 10 centimètres cubes, de 5 centimètres cubes d'acide normal, pourtant, de 1885 à 1887, il se produisit des variations de 2,5-15 centimètres cubes d'acide normal. Au sortir du laveur, la saumure passe dans les absorbeurs.

Trappes (allemand, Gassäuge ; anglais, Gas traps). — L'acide carbonique provenant de la calcination passe à travers divers appareils pour en retenir l'ammoniaque qu'il renferme. En 1880, on avait, à Northwich, des appareils que l'on désignait sous les noms de réfrigérants, tours à coke, absorbeurs et trappes. Dans la fabrique autrichienne, on utilisait, de 1885 à 1887, des réfrigérants tubulaires. Au sortir de ces appareils, le gaz, qui renferme encore un peu d'ammoniaque, est repris par une pompe à air et comprimé. On emploie volontiers, dans ce but, une pompe horizontale à double effet renfermant de l'eau dans le corps de pompe, afin que l'ammoniaque s'y dissolve. Le gaz comprimé traverse un séparateur d'eau, puis est dirigé à la carbonatation.

Pour analyser ces petites eaux ammoniacales, on en prend ordinairement 100 centimètres cubes et l'on détermine l'alcali libre avec de l'acide normal. A Northwich, en juillet 1880, les divers appareils ont donné des liquides aux titres suivants :

Réfrigérant	10,5 cent. cubes	d'acide	normal
Four à coke	8,0 »	»	»
Absorbeur	4,5 »	»	»
Trappe	0,6 »	»	»

Dans la fabrique autrichienne, au printemps de 1885, on trouvait de 2 à 25 centimètres cubes d'acide normal ; en 1887, jusqu'à 40 centimètres cubes et plus. Les eaux ammoniacales les plus riches se rendent toutes dans une citerne et de là à la distillation. Les plus faibles, celles qui proviennent des trappes placées après le compresseur, servent à la dissolution du sel gemme.

Petites eaux (allemand, Nebenlaugen ; anglais, Raiser liquor). — Il faut distinguer les solutions ammoniacales faibles de diverses provenances que l'on rassemble dans une même citerne, des eaux-mères ou solutions filtrées qui constituent la solution la plus importante pour la distillation. La désignation française provient de leur faible teneur en ammoniaque, la désignation anglaise, du fait qu'on les élève au moyen d'une pompe pour les injecter dans la colonne de l'appareil distillatoire.

On prélève aussi des échantillons des petites eaux et on les analyse deux fois par jour ; on en titre simplement 10 centimètres cubes avec de l'acide normal. Ce titre était, dans la fabrique autrichienne, en mai 1885, de 5,7-7,0 c. c. d'acide normal pour 10 centimètres cubes. Au printemps de 1887, il oscillait entre 3 et 6 centimètres cubes ; les petites eaux renfermaient donc 5,1 à 10,2 gr. AzH^3 par litre, soit environ 3/4 % en poids.

Distillation. — Le but de la distillation est d'extraire à l'état gazeux des liquides l'ammoniaque qu'ils renferment à l'état libre ou combiné pour la faire rentrer dans la fabrication. Ce but n'est, en règle générale, jamais atteint d'une façon complète, il reste toujours une petite quantité d'ammoniaque dans les liquides qui sortent de l'appareil. En outre, on cherche naturellement à rendre la distillation aussi économique que possible soit en ce qui concerne la consommation de vapeur, soit en ce qui concerne la consommation de chaux. Aussi le contrôle chimique s'exerce-t-il presqu'uniquement sur les eaux vannes résiduaires. Nous traiterons ce point en détail.

Quand on met en marche une colonne distillatoire, elle peut être vide ou pleine d'eau Pour épargner du temps et de la vapeur, on peut commencer avec la colonne vide. On chauffe à la vapeur directe. On commence par fermer le robinet de décharge jusqu'à ce qu'il soit noyé par le liquide, alors on peut l'ouvrir. Pour faire monter la pression, on peut, au début, fermer l'orifice d'évacuation des gaz du réfrigérant, Quand la colonne est chaude jusqu'en haut, on y envoie un lait de chaux dilué, à 150-180 grammes de chaux CaO au litre, jusqu'à ce qu'il ressorte en bas. Quand la pression a atteint 12 atmosphères, on peut commencer l'admission de la solution ammoniacale, on met en met en même temps en marche le réfrigérant. La température des vapeurs à l'entrée du réfrigérant doit être, au début, de 70°.

J.-A. Bradburn (*Zts. ang. Ch.*, **1898**, 105) a publié une étude sur une colonne Mond, il en ressort que la majeure partie de l'ammoniaque est très facile à chasser, mais que l'on n'élimine que très difficilement les dernières portions.

Quand on veut étudier à fond la distillation, il y a à envisager bien d'autres points que les eaux vannes.

Nous avons déjà indiqué la composition des eaux-mères, de la solution des filtres et des petites eaux.

Pour une bonne marche, il faut tout d'abord tendre à éliminer autant que possible, dans la partie supérieure de la colonne, le réchauffeur, l'acide carbonique et le carbonate d'ammoniaque, de façon qu'il ne se forme pas, dans la partie inférieure, trop de carbonate de chaux, ce qui pourrait provoquer l'obstruction des trop pleins et des cloches.

Un échantillon de la solution filtrée chaude provenant de la partie inférieure du décarbonateur renfermait encore, à l'usine autrichienne, 7,392 gr. CO^2 par litre (mars 1887). On effectue cette détermination en décomposant 100 centimètres cubes de liquide par l'acide chlorhydrique dans un ballon fermé et en dirigeant le gaz qui se dégage dans une solution ammoniacale de chlorure de baryum. On fait bouillir, on filtre, on dissout dans l'acide chlorhydrique et on précipite le baryum à l'état de sulfate.

10 centimètres cubes de la solution dont nous venons de parler saturaient, avant traitement, 5 à 9 centimètres cubes d'acide normal et ce par des alcalis à l'état de bicarbonate, 1 centimètre cube d'acide indiquait donc la présence de 0,044 gr. d'anhydride CO^2, la solution renfermait donc, par litre, 22 à 39 grammes d'acide carbonique. On ne peut éliminer totalement le bicarbonate qu'en dépensant beaucoup de vapeur. Il faut aussi considérer que le bicarbonate de soude dans le décarbonateur ne peut donner que du sesquicarbonate et non du carbonate neutre de soude.

D'autre part, la majeure partie des arrêts de marche d'une colonne proviennent d'obstructions des canaux de circulation des liquides ou des gaz par des incrustations de carbonate ou de silicate de chaux ou par des dépôts de carbonate de chaux mélangé de sable, d'argile ou de goudron. Il est donc évident qu'en dépensant plus de vapeur, on augmente la durée du travail continu d'une colonne. Cette durée peut atteindre sept semaines, elle est, d'ordinaire, de trois à quatre semaines.

La colonne distillatrice est chauffée à la vapeur directe, mais non à la pleine pression de la chaudière, car on lui ajoute la vapeur d'échappement des machines. La pression, à la partie inférieure, est de 1 atmosphère et quart environ ; elle décroît d'un plateau à l'autre, de bas en haut. L'ammoniaque, en marche régulière doit sortir du compartiment supérieur pour se rendre au réfrigérant à une température de 100°.

Eaux vannes (allemand, Kalkschlamm ; anglais, Still-liquor ou waste-liquor). — L'ouvrier chargé de la conduite de la distillation doit prélever fréquemment des échantillons du compartiment inférieur de la colonne à distiller et se rendre compte, par l'odeur et par l'aspect, si la chaux est en quantité suffisante et si le départ de l'ammoniaque se fait normalement. Dans les cas douteux, on verse un peu de liquide dans une casserole de fer, on ajoute de la soude et on fait bouillir : on ne doit sentir aucune odeur d'ammoniaque. D'autre part, on fait un échantillon moyen qui est analysé deux fois par jour au laboratoire.

On détermine l'alcalinité par titration directe, sur 10 centimètres cubes, avec de l'acide normal, de préférence de l'acide azotique ou de l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi la teneur en chaux et carbonate de chaux.

Pour doser l'ammoniaque, on distille 100 centimètres cubes d'eaux vannes additionnés de soude caustique, on reçoit le distillat dans 10 centimètres cubes environ d'acide normal et on contretitre ensuite. Pour doser le chlore ($CaCl^2$ et NaCl), on dilue à 100 centimètres cubes 5 centimètres cubes de liquide et on titre sur 10 centimètres cubes de liquide dilué

A Nortwich, le 24 juillet 1880, les eaux vannes donnaient les chiffres suivants :

Chaux (10 centimètres cubes). . .	=	14,5 cent. cubes d'acide normal
Ammoniaque (100 cent. cubes) . .	=	0,6 » » »
Chlore (1 centimètre cube). . . .	=	27,2 » de solution d'argent

Dans la fabrique autrichienne, on a obtenu les chiffres suivants :

	Sans addition de sel			Avec addition de sel
	19 Février 1885	Mai 1885	8 Décembre 1885	Mai 1887
Alcalinité (10 cent. cubes) .	12,8	10,0-18,0	4,5	5,0-12,0
Ammoniaque (100 c. cubes) .	0,8	0,2- 2,5	0,75	0,2- 0,4
Chlore (1 centimètre cube) .	21,6	12,0-25,0	18,0	35,0-40,0

On voit que, même là, il se produit des différences suivant qu'on marche avec ou sans addition de sel dans les tours. On trouvera ma méthode d'analyse complète des eaux vannes et les résultats obtenus dans la *Zeitschrift für angewandte Chemie* (**1898**, 133 et 273). M H. Schreib a critiqué ce travail ainsi que d'autres antérieurs. Je n'insisterai pas, car M. Schreib ne connaît ni les fabriques ni les sources d'où je tiens mes données Je puis maintenir mes chiffres, car je les ai donnés tels qu'ils ont été obtenus par moi ou par d'autres L'opinion du Prof. Lunge aussi me laisse froid, car il n'a jamais travaillé dans une fabrique de soude à l'ammoniaque, il ne juge donc que par préjugés ou on-dit.

Voici une liste des principales publications sur la distillation :

Naumann. — Theorie der Destillation (cf. *Encyclopédie Frémy*, V, 699).

Jossinet. — Br français 127856 (1878). Préparation d'ammoniac à partir des eaux-mères de la fabrication de la soude à l'ammoniaque.

Hennebutte et Vauréal. — Br. français 128575 (1879). Distillation des eaux-mères de la fabrication de la soude à l'ammoniaque.

Staedel et Hahn. — (*Ch. Ind.*, **1880**, 39). Appareil pour régler la pression pendant la distillation.

Société anonyme des produits chimiques du Sud-Ouest de la France. — D. R. P. 14186. Traitement des eaux-mères (1880).

M. Honigmann. — D. R. P. 13782. Appareil pour la distillation avec de la chaux vive (1880).

F. Teed (*Journ. Soc. Ch. Ind.*, **1885**, 709). — Sur la décomposition des solutions de chlorure d'ammonium par le carbonate de chaux. D'après le procédé breveté par James Young, en 1872, la décomposition ne pouvait être complète qu'en présence d'une certaine quantité de lait de chaux.

Staub. — D. R. P. 45107 (1887).

H. Hirzel. — D. R. P. 45234 (1887).

G.-E. Davis. — Br. anglais 16349 (1888). Construction d'appareils producteurs d'ammoniac.

H. Schreib (*Zeits. f. ang. Ch.*, **1889**, 211). — Sur la décomposition des solutions de sel ammoniac par le carbonate de chaux.

F. Bale (*Ch. Ind*, **1889**, 296). — Sur la récupération de l'ammoniaque et du chlore dans la fabrication de la soude à l'ammoniaque.

J.-R. Daguin. — Br. anglais 3668 (1888). Procédé de traitement des eaux-mères.

Mallet et Pagniez. — D. R. P. 62288 (1891). Colonne de décomposition pour les mélanges de gaz et de vapeur.

L. Pontallié. — Demande de brevet allemand du 22 décembre 1891. Colonne à distiller avec canaux capillaires.

Eckelt. — Demande de brevet allemand du 25 août 1892. Appareil à distiller l'ammoniaque.

Dans le journal *Soc. Chem. Ind.*, p. 882, **1892**, on trouve des indications sur la solubilité de la chaux dans les solutions de chlorure de calcium.

Hausbrand. — Le mode d'action des appareils à distiller et à rectifier l'alcool, Berlin, **1893**.

E. Sorel. — La distillation, Gauthier-Villars, Paris, **1895**.

H. Hirzel. — D. R. P. 115921. Appareil à colonne pour la distillation.

Berlin-Anhaltische Maschinenbau Aktiengesellschaft. — D. R. P. 121743, 150227 et 150228. Appareil pour la distillation des eaux ammoniacales.

E. Demazières. — D. R. P. 150905. Appareil à distiller avec coupelles de répartition.

Carl Menzel fils. — D. R. P. 165098. Appareil pour répartir le lait de chaux entre plusieurs appareils à distiller.

Carl Francke. — D. R. P. 165309. Appareil pour distiller l'eau ammoniacale.

L. Kleintz. — Br. américain 818831. Appareil à distiller.

Burchard Thœus. — Br. américain 818858. Appareil à disiiller l'ammoniaque.

Absorption. — Le gaz ammoniac sort de l'appareil distillatoire à une température de 100° qui est abaissée, dans le réfrigérant, à 69°-71°. Cependant, il se produit des oscillations de 65° à 75°. L'expérience a montré qu'il se produit des pertes en ammoniaque déjà quand la température tombe à 60° ; on le savait déjà à Northwich en 1875. A cette température, ou plus bas, il se dépose dans les conduites du carbonate d'ammonium solide, ce qui peut arrêter toute l'usine. Le cycle des opérations se termine par l'absorption de l'ammoniaque fournie par la distillation dans les saumures, ce qui régénère la saumure ammoniacale.

Parmi les travaux publiés sur ce sujet nous trouvons :

Kloenne. — Br. anglais 4464 (1885). Colonne à dissoudre le gaz ammoniac.

Rohrmann et Hiller. — D. R. P. 37593. Appareil pour faire absorber les gaz par les liquides. C'est une sorte de laveur à plateaux.

L. Werbel. — Sur l'attaque du fer et de la fonte par les solutions des chlorures de sodium et d'monium (*Chem. Ind.*, **1886**, 49).

Weidig et Remney. — Br. anglais 1082 (1888). Four d'absorption.

Hurter. — Sur l'absorption des gaz par les liquides (*Chem. Ind.*, **1888**, 511).

Kuhnlenz. — D. R. P. 48277. Appareil de lavage et d'absorption.

Ledig. — D. R. P. 71577. Appareil d'absorption pour le gaz ammoniac.

F. Kaiser dit Keller. — D. R. P. 75717. Procédé pour saturer les liquides avec des gaz.

Eau de réfrigération. — L'eau de réfrigération, employée sur divers points de la fabrique, doit s'en écouler sans renfermer en solution aucun corps de valeur (en particulier de l'ammoniaque). La non étanchéité ou l'usure des appareils peut ainsi être la cause de pertes considérables. Il est donc important de doser l'ammoniaque dans ces eaux et, le cas échéant, de reconnaître de quel appareil provient la fuite.

On ne peut employer simplement la solution de Nessler à cause de la trop grande sensibilité de ce réactif, car dans une fabrique de soude à l'ammoniaque, on trouve de l'ammoniaque partout, mais on peut s'en servir avec une échelle colorimétrique.

On est convenu d'exprimer la teneur en ammoniaque de ces eaux par le nombre de centimètres cubes d'acide normal qu'en sature un litre. C'est dans cette unité qu'on lira les résultats suivants obtenus à Northwich en juillet 1880.

Réfrigérant de la machine à sécher	0,14
» de la saumure ammoniacale	0,24
Système de tubes réfrigérants I de la saumure ammoniacale	0,03
» » » II » »	0,02
Réfrigération de l'ancienne tour I	0,68
» de la nouvelle » II	0,12
Tubes réfrigérants de la colonne à distiller I	0,02
» » » » » II	0,03
» » » » » III	0,04
Canal de décharge	0,34 0,54
Dernières trappes	0,54
Canal général de décharge	0,10

(*A Suivre*).

Sur la préparation industrielle des nitrites alcalins.

Par MM. L. Pelet et G. Corni.

A partir de 1870, la production de nitrite a augmenté graduellement chaque année, afin de fournir une quantité suffisante de ce produit aux diverses industries chimiques et tout spécialement à la fabrication des matières colorantes (azoïques).

Le procédé de fabrication le plus généralement employé est dû à Hampe [1], il consiste à réduire le salpêtre du Chili par le plomb métallique, d'après la réaction suivante :

$$NaAzO^3 + Pb \quad = \quad PbO + NaAzO^2.$$

Cette transformation du nitrate en nitrite s'opère dans des chaudrons de fonte épaisse, semi-ovoïdes, de capacité variable suivant la quantité de matière en traitement. On chauffe généralement à feu direct, toutefois les parois du récipient pourront être protégées par une voûte en maçonnerie.

Au-dessus de 100°, la petite quantité d'eau contenue dans le nitrate est éliminée, puis, vers 310-330°, il y a décomposition des iodures et iodates qui accompagnent, en quantité minime d'ailleurs, l'azotate de sodium dans le salpêtre du Chili. On ajoute le plomb métallique *pur* débité en feuilles minces, par petites portions de 5 à 10 kilogrammes ; à 400-420° la réaction s'opère. Il importe de veiller à ce que la température ne s'élève pas ; on y arrive par une agitation rapide et en évitant que le mélange ne contienne un trop grand excès de plomb métallique, surtout au commencement de la réaction.

Lorsque la température atteint 500°, le nitrite peut subir une décomposition partielle d'après la réaction :

$$2\,NaAzO^2 + Pb \quad = \quad PbO^2Na^2 + 2\,AzO.$$

La proportion du plomb à employer pour obtenir un bon rendement est environ de 15-20 % supérieure à la quantité théorique. Le mélange se fait en général dans les proportions de 250 à 300 kilogrammes de plomb pour 50 kilogrammes de salpêtre du Chili. Le rendement varie de 70-90 % de la quantité de nitrate employé.

Lorsque la réaction est terminée, on prélève la matière en fusion avec une poche en fonte, et on la verse en mince filet dans l'eau froide ou dans les eaux-mères provenant des opérations précédentes. Le nitrite, le nitrate non décomposé, le plombite de soude se dissolvent, tandis que l'oxyde de plomb, l'excès de plomb et une petite quantité de peroxyde de plomb sont insolubles. Il est indispensable d'éliminer le plombite de soude en solution, pour cela on ajoute à la solution de l'acide azotique à 6-8° Bé, de façon à précipiter exactement le plomb comme hydrate.

On filtre ensuite la solution dans le vide ou au filtre-presse, puis on la concentre à 45° Bé dans un appareil d'évaporation convenable (double effet).

Lorsque la solution atteint la densité voulue on la soumet à une cristallisation fractionnée, les cristaux obtenus sont séchés à l'hydro-extracteur, puis dans un séchoir à 50°. On conserve le nitrite dans des récipients fermés à l'abri de l'humidité atmosphérique.

Les eaux-mères, concentrées à nouveau, donnent, par refroidissement, des cristaux moins purs, que l'on soumettra à une nouvelle cristallisation pour les purifier. Des dernières eaux-mères on peut enfin, par évaporation à siccité, obtenir un sel riche en nitrate que l'on pourra employer de nouveau à une réduction.

Le nitrite de sodium ainsi obtenu doit être parfaitement neutre, son titre varie de 95 à 99°.

La litharge formée peut servir avec avantage comme matière première dans la fabrication du minium et de la céruse.

Le procédé de Hampe a été employé exclusivement pendant longtemps, par de nombreuses usines ; il présente toutefois l'inconvénient de nécessiter l'emploi de plomb *pur*, exempt d'autres métaux ; l'antimoine est tout particulièrement dangereux. Il est, en outre, assez difficile de séparer de la litharge par un moyen mécanique et économiquement le plomb non entré en réaction.

Durant ces dix dernières années, plusieurs fabricants ou chimistes ont pris des brevets [2] pour la préparation industrielle du nitrite en préconisant d'autres réducteurs que le plomb.

Nous passerons brièvement en revue une série de brevets les plus importants, basés sur l'emploi des agents réducteurs les plus divers.

En 1896, M. L.-G. Paul, à Berlin, dans le brevet allemand D. R. P. n° 89441, propose, comme procédé de fabrication du nitrite, de réduire le nitrate par le soufre en présence de soude caustique. Le nitrate (50 kilogrammes) est préalablement fondu avec une partie de la soude caustique (12 kilogrammes), lorsque la masse est en fusion tranquille, on ajoute la moitié du soufre (3,5 kil.) par petites portions en réglant la température pour que le mélange reste en fusion régulière et tranquille. Lorsque le soufre a disparu on ajoute encore 12 kilogrammes de soude caustique mélangés à 3,1/2 kil. de soufre.

Le rendement en nitrite atteindrait les 90-95 % du nitrate employé.

---

(1) *Liebig's Ann. Chem. Pharm.*, 125, 334, **1863**.
(2) Cf. Hölbling. — *Fortschritte in der Fabrication der anorganischen Säuren, der Alkalien*, etc. Berlin. **1905**, p. 269.

Les *Vereinigte chemische Fabriken A.-G.*, à Leopoldshall, ont breveté, en avril 1897, un procédé basé sur la réduction du nitrate par la pyrite en présence d'un alcali caustique. Pratiquement, on opère comme suit : 10 parties de nitrate de sodium et 11 parties et demie de soude caustique sont dissous dans une très petite quantité d'eau. A la solution très concentrée, on ajoute 2,25 p. de pyrite finement pulvérisée, et on chauffe jusqu'à élimination complète de l'eau et commencement de fusion de la masse. Le fer et le soufre de la pyrite s'oxydent au dépens d'une partie de l'oxygène du nitrate qui se transforme ainsi en nitrite. La réaction se passe tranquillement et la réduction est complète.

MM. G. et A. Mac Gougan, à Glasgow, dans le brevet anglais, n° 7715 (1897), reprennent l'idée émise antérieurement par Bertsch et Harmsen, D. R. P., n° 59228, et proposent de réduire le nitrate de soude ou de potassium par la galène, en présence de la soude caustique. La réaction générale serait :

$$PbS + 4NaAzO^3 + 2NaOH = PbO + 4NaAzO^2 + Na^2SO^4 + H^2O.$$

MM. les Drs L. Elsbach et B. Pollini, à Berlin (D. R. P., n° 100430, **1898**), substituent à la pyrite et à la galène, la blende ; ce réducteur paraît offrir l'avantage de produire une réaction beaucoup moins vive que la pyrite.

MM. Flick frères, à Opladen, près Cologne, basent leur brevet sur la réaction de l'anhydride sulfureux pur sur le nitrate en présence d'un alcali caustique ou de chaux. Ce procédé donnerait de meilleurs résultats que l'emploi du sulfite préconisé déjà en 1877, par Etard.

Les proportions indiquées dans le brevet Flick sont 160 kilogrammes de chaux et 200 kilogrammes d'azotate de sodium ; on opère en présence d'un peu d'eau, puis on chauffe et fait arriver du gaz sulfureux exempt d'air sur le mélange :

$$NaAzO^3 + CaO + SO^2 = NaAzO^2 + CaSO^4.$$

Après réduction, il suffit de traiter par l'eau, filtrer et concentrer la solution.

La réaction d'Etard (1) :

$$KAzO^3 + K^2SO^3 = K^2SO^4 + KAzO^2$$

a été brevetée en 1902. Brevet allemand 138029, par la fabrique de produits chimiques Landshoff et Meyer A.-G., à Grunau, près Berlin.

Le sulfite déshydraté en présence d'alcali caustique réduit le nitrate à une température de 320-420°.

Le brevet du Dr M. Goldschmidt, à Köpenick, près Berlin (D. R. P. 83456, **1894**), présente un intérêt spécial, puisqu'il propose comme réducteur un sel organique, le formiate de sodium. La réaction serait la suivante :

$$NaAzO^3 + NaCOOH + NaOH = NaAzO^2 + Na^2CO^3 + H^2O.$$

Quelques mois après, en février 1895, Goldschmidt prit un nouveau brevet (D. R. P. 83909), où la réduction du nitrate est obtenue par l'oxyde de carbone en présence d'une base, suivant l'équation :

$$NaAzO^3 + NaOH + CO = NaAzO^2 + Na^2CO^3 + H^2O.$$

L'auteur admet que l'oxyde de carbone réagit préalablement avec NaOH en donnant naissance au formiate de sodium ; en chauffant ensuite la masse jusqu'à fusion, le formiate opère la transformation du nitrate en nitrite.

En juillet 1897, MM. G. de Bechi et A. Thibault, à Paris, ont breveté un procédé analogue au précédent (D. R. P. 97018). Ils font agir l'oxyde de carbone provenant du gaz d'un générateur ou d'un haut-fourneau sur le nitrate mélangé à la chaux vive. L'acide carbonique formé aux dépens du nitrate et de l'oxyde de carbone est fixé par la chaux sous forme de carbonate de calcium. Ce procédé offre l'avantage de donner une masse ne contenant pas de carbonate insoluble, ce qui facilite la purification du nitrite.

En 1897 (D. R. P. 93552), le Dr A. Knop, à Rheinau (Grand-Duché de Bade), brevète un procédé de préparation de nitrite basé sur l'emploi du charbon (coke) comme réducteur en présence de soude caustique.

D'autres réducteurs ont été aussi proposés ; ce sont : le carbure de calcium (2), l'oxyde ferreux (3), l'électrolyse du nitrate avec une anode en zinc (4), etc.

Les différents brevets que nous venons de résumer présentent un grand intérêt au point de vue industriel, et il nous a paru nécessaire d'examiner les diverses réactions de réduction et de rechercher dans quelles conditions de température, de proportions, de durée de la réaction, on pouvait obtenir le rendement maximum.

Les résultats qui font l'objet de la présente publication ne portent d'ailleurs que sur quelques procédés, ce sont ceux utilisant les réducteurs suivants : soufre, pyrite, sulfure ferreux, fer, oxyde ferreux et charbon.

D'une façon toute générale, la violence avec laquelle s'opère la réduction du nitrate en présence de

---

(1) *Bull. Soc. chimique*, Paris, 27, 434.
(2) Jacobsen. — D. R. P. n° 86254, **1895**.
(3) Chemische Fabrick Grünau. — D. R P. 97318, **1897**.
(4) Kendall et Amiotti. — *New-York. Amer. Pat.* 670201, **1900**.

substances facilement oxydables, exige une grande prudence dans les manipulations. Il se produit fréquemment des déflagrations aussi violentes que subites. Il convient de régler au mieux la réaction, soit en ajoutant à la masse fondue le réducteur par petites portions, soit en remuant régulièrement et continuellement.

Dans tous nos essais, nous nous sommes servis de creusets en fer, le fer est le seul matériel qui présente une résistance suffisante dans les conditions où nous opérions, les creusets en nickel ne supportent jamais plus de deux fusions.

La masse fondue, une fois la réaction terminée, était versée sur une plaque en fer, et après refroidissement soumise à l'analyse. Le dosage de l'acide azoteux a toujours été fait par la méthode au permanganate en prenant les précautions d'usage.

Méthode de réduction par le soufre. — Nous nous sommes basés sur le brevet de Paul (mentionné dans l'introduction) en cherchant à reproduire, dans une série d'essais, les conditions mêmes réalisées pao l'auteur.

Nous avons mélangé 50 grammes d'azotate de sodium et 12 grammes de soude NaOH, la masse était chauffée jusqu'à commencément de fusion, puis on ajoute, en agitant constamment, 3,5 gr. de soufre pulvérisé ; cette première partie de la réaction terminée, on additionnait la masse fondue d'un mélange de 12 grammes de soude et 3,5 gr. soufre.

Malgré toutes les précautions que nous avons prises, la seconde addition de soufre donne lieu à une vive déflagration, la température qui était à 200° avant l'addition, s'élève très rapidement par suite de la chaleur dégagée par la réaction.

Toutefois, même après la déflagration, le rendement en nitrite est encore de 56 % du nitrate employé.

Nous avons essayé, pour modérer la réaction, de diminuer la quantité de soufre indiquée par Paul, mais le rendement lui-même s'abaisse considérablement. Ainsi un essai dans les proportions de 50 grammes $NaAzO^3$, 24 grammes NaOH et 4 grammes S ne nous a donné qu'un rendement de 10.7 %. Le danger que présentent ces réactions doit en rendre l'application industrielle difficile, c'est pourquoi nous avons renoncé à poursuivre nos recherches dans cette direction.

Emploi du soufre comme réducteur en présence de bases infusibles. — Ces essais ont un intérêt théorique, ils montrent la différence entre l'emploi de la soude caustique et des bases telles que MgO, CaO, BaO, Al^2O^3.

Les proportions des produits en réaction étaient calculées d'après l'équation type :

$$MgO + S + 3\,NaAzO^3 \quad = \quad MgSO^4 + 3\,NaAzO^2.$$

En employant la chaux, la magnésie, l'alumine, nous n'avons obtenu que des rendements en nitrite variant de 0,7 à 0,9 % de la quantité de nitrate employé.

La réaction avec la baryte nous a conduit à des résultats plus intéressants. La masse de salpêtre et de baryte hydratée était, après élimination de l'eau, chauffée jusqu'à fusion ; le soufre ajouté par portions successives réagissait avec la masse fondue ou brûlait avec dégagement de SO^2, il se produisait ensuite une explosion avec projection de la matière.

La masse analysée avant l'explosion contenait jusqu'à 40,4 % de nitrite transformée et l'analyse indiquait la présence de sulfure de baryum BaS et non de sulfate comme produit accessoire.

Au contraire, *après explosion*, ensuite de la décomposition du nitrite, le rendement tombait à 6,8 % et le baryum se trouvait à l'état de sulfate et non de sulfure.

Réduction par la pyrite. — Dans cette série de recherches, nous avons employé une pyrite espagnole de Rio Tinto contenant 45.5 % S.

La réduction de $NaAzO^3$ par la pyrite FeS^2 en présence de NaOH est exprimée par l'équation :

$$15\,NaAzO^3 + 8\,NaOH + 2\,FeS^2 \quad = \quad Fe^2O^3 + Na^2SO^4 + 15\,NaAzO^2 + 4\,H^2O.$$

Cette équation est justifiée par le fait que le fer après la réaction se trouve entièrement sous la forme de Fe^2O^3.

Nous avons fait une série d'essais en cherchant à faire varier les proportions du mélange ; nous n'indiquerons, ci-dessous, que les résultats les plus importants.

En outre, la réaction avec la pyrite était toujours très vive, sinon violente ; nous devions prendre toutes les précautions pour modérer la réaction et éviter la décomposition du nitrite par déflagration de la masse. La température favorable est de 280-300°. A 350° la réaction s'active d'elle-même et provoque la déflagration.

Ce procédé de réduction ne nous paraît pas d'un grand intérêt au point de vue industriel, vu son application dangereuse et la réaction incomplète à laquelle il aboutit.

20 parties $NaAzO^3$, 22 parties NaOH et 5 parties pyrite, proportions indiquées dans le brevet Landshoff et Meyer, donnent lieu à une réaction très vive, rendement 58 %.

En augmentant la quantité de pyrite la réaction devient de plus en plus violente et le nitrite est décomposé.

Le mélange qui nous a donné le meilleur résultat est $NaAzO^3$ 20 parties, NaOH 22 parties, et 4 parties pyrite, rendement 66,7 % En employant moins de soude, par exemple 20 $NaAzO^3$, 10 NaOH et 4 pyrite, nous n'avons obtenu que 55,5 % du nitrite, en doublant la quantité de soude, 20 $NaAzO^3$, 40 NaOH, 4 pyrite. le rendement s'abaissait à 43,8 %.

Dans des essais formés de 76 parties $NaAzO^3$, 16 parties NaOH et 17 parties FeS^2, c'est-à-dire exactement les proportions calculées pour la réaction, nous n'avons obtenu qu'un rendement de 52 % de nitrite.

Dans le but d'abaisser la température et de modérer la réaction, nous avons employé un mélange de parties égales de $KAzO^3$ et $NaAzO^3$ plus facilement fusible.

$KAzO^3 + NaAzO^3$ 40 parties, NaOH 10 parties et FeS^2 10 parties sont chauffés à 240-260°, la réaction est très régulière, la masse ne vire que lentement au brun, indiquant la fin de l'opération, mais le rendement n'est que de 35,6 °/₀.

En remplaçant NaOH par des bases infusibles CaO, MgO, Al^2O^3 le rendement s'abaisse à 1,3 °/₀, la réaction était violente et le nitrite se décomposait en dégageant AzO^2.

Avec la baryte, une fois l'eau éliminée, la température monte rapidement à 320-330°, puis la réaction s'accélérait et la masse s'enflammait avec explosion. Le rendement, déterminé sur la masse obtenue avant que l'inflammation ait pu se produire, n'était que 39,6 °/₀.

Essais de réduction par le sulfure ferreux. — Alors qu'en mélangeant la pyrite seule sans fondant avec le nitrate, on obtenait une masse se décomposant très facilement avec inflammation en la chauffant à 300° ; on peut, au contraire, chauffer le mélange de sulfure ferreux et nitrate jusqu'à 400° sans que la réaction soit violente. Toutefois la quantité de nitrate transformée en nitrite est faible et ne dépasse pas 3 à 4 °/₀ (30 grammes $NaAzO^3$ et 15 grammes FeS).

Nous avons cherché à abaisser la température en employant un mélange *aa.* $KAzO^3$ et $NaAzO^3$ 30 grammes, et sulfure ferreux 10 grammes. La température se maintient à 260°, mais le rendement ne s'élève qu'à 11 °/₀. La présence d'un fondant alcalin fusible semble donc indispensable, toutefois le sulfure ferreux est certainement moins actif que la pyrite, puisque nous n'avons pu obtenir de rendements supérieurs à 63 °/₀, ainsi que l'indiquent les quelques essais suivants : $NaAzO^3$ 20 grammes, NaOH 22 grammes, FeS 5 grammes, rendement 29 °/₀. $NaAzO^3$ 20 grammes, NaOH 22 grammes, FeS 10 grammes, après une heure rendement 45 °/₀, après deux heures 63 °/₀.

Le mélange calculé d'après la réaction théorique :

$$9\,NaAzO^3 + 4\,NaOH + 2\,FeS = Fe^2O^3 + 9\,NaAzO^2 + 2\,Na^2SO^4 + 2\,H^2O.$$

($NaAzO^3$ 76, NaOH 16, FeS 17) ne nous a donné que 26,3 °/₀ de nitrite.

En remplaçant NaOH par une base infusible CaO, BaO, MgO, Al^2O^3 les rendements diminuent, par suite de l'élévation de la température qu'elles nécessitent.

Essai avec le fer comme réducteur. — Cet agent réducteur a déjà été signalé par Balzer, mais son action n'a pas été étudiée, à notre connaissance tout au moins. Les essais que nous avons faits avec le fer peuvent être divisés en deux groupes, ceux où nous avons employé le fer pur (fer en poudre) et ceux où nous avons utilisé les déchets de fer industriels : limaille, tournure, etc.

Dans une première série d'essais nous avons examiné l'action du fer pur sur le nitrate de sodium, la poudre de fer a été ajoutée en proportions variées au salpêtre du Chili fondu, la masse était maintenue entre 310 et 360° durant 2 heures.

En employant les substances dans les proportions théoriques c'est-à-dire d'après l'équation

$$3\,NaAzO^3 + 2\,Fe = Fe^2O^3 + NaAzO^2$$

nous avons obtenu un rendement de 47 °/₀ de nitrate transformé en nitrite.

En élevant la proportion du fer par rapport au salpêtre, le rendement s'élevait entre certaines limites, c'est ainsi que 30 grammes $NaAzO^3$ réagissant avec 15 grammes de fer ont donné 59,2 °/₀ de la quantité théorique en nitrite. Toutefois, en élevant la proportion de fer la réaction devenait violente et par suite le nitrite formé se décomposait totalement.

Cette décomposition du nitrate ou du nitrite par le fer est connue, elle fut signalée par Hollemann et plusieurs auteurs l'ont étudiée en vue de la préparation de l'acide azotique.

Les azotates et les azotites au contact du fer au rouge dégagent l'azote sous la forme de composés oxygénés, tandis que l'oxyde de fer s'unit à l'oxyde de sodium pour former du ferrate de sodium. Ce ferrate de sodium traité par l'eau se dissocie en hydrate ferrique et soude caustique.

En ajoutant au salpêtre de la soude caustique, la réaction est facilitée et le rendement s'améliore ainsi que le constatent les essais suivants :

$NaAzO^3$	20 grammes	20 grammes	20 grammes
NaOH	22 »	22 »	22 »
Fe	5 »	10 »	20 »
Rendement °/₀	28,2 »	68 »	74 »

Dans les essais avec les réducteurs déjà examinés, nous avons pu constater qu'il n'était pas possible d'employer parties égales de salpêtre et de réducteur. Un tel mélange provoquait toujours une réaction très vive, souvent violente, dégénérait en une véritable explosion et le rendement en nitrite tombait naturellement à zéro. Au contraire, dans le cas du fer, ainsi que le démontrent les essais ci-dessus, c'est en employant parties égales de salpêtre et de réducteur que nous avons obtenu le meilleur rendement.

Nous avons essayé de diminuer la proportion de soude caustique, mais la quantité de nitrite formée diminuait également. De même en augmentant considérablement la quantité de soude, nous n'avons pas obtenu d'amélioration du rendement, au contraire.

En remplaçant le salpêtre du Chili par le mélange beaucoup plus fusible formé de parties égales de $KAzO^3$ et $NaAzO^3$ nous n'avons pas obtenu de rendement supérieur à 71 °/₀, toutefois nous devons noter que le mélange des deux nitrates donne une réaction très calme et régulière.

Les bons résultats obtenus avec le fer en poudre nous ont engagé à remplacer ce réducteur par la limaille et la tournure de fer ou d'acier, ces déchets contenant des proportions variables de fer et de carbone combiné ou libre. Nous avons opéré avec une limaille fine inutilisable dans les grands ateliers qui la produisent. Un traitement préalable est nécessaire pour débarrasser cette limaille des matières grasses ou organiques qu'elle peut contenir, il suffit pour détruire ces substances de chauffer la limaille au rouge sombre.

La limaille chauffée avec le salpêtre seul, entre 320 et 360°, dans le rapport de 30 grammes $NaAzO^3$ et 15 grammes de limaille donne un rendement oscillant autour de 31 °/₀. Dans ces essais la réaction est très régulière, ce que nous attribuons au fait que le fer est beaucoup moins divisé, toutefois les résultats obtenus montrent que le rendement est inférieur à ceux fournis par l'emploi du fer pur dans les mêmes conditions.

Au contraire, la présence de soude caustique facilite beaucoup la réaction et élève le rendement, de plus on peut augmenter la quantité de réducteur sans accélérer la réaction :

$NaAzO^3$	20 grammes	20 grammes	20 grammes	20 grammes
NaOH	20 »	20 »	20 »	25 »
Limaille	20 »	25 »	30 »	30 »
Rendement °/₀.	83,3 »	85,5 »	86,4 »	85,2 »

Ces divers résultats ont été obtenus en chauffant la masse pendant 2 heures. Les rendements, toutes choses égales d'ailleurs, sont passablement plus élevés dans les essais avec la limaille de fer que dans ceux avec le fer en poudre (74 °/₀). Nous attribuons cette différence en faveur de la limaille à l'état d'aggrégation du fer qui réagit plus lentement mais aussi plus régulièrement. Il est très probable que le carbone contenu dans les déchets de fer exerce aussi une action favorable.

Nous avons aussi examiné l'action du fer sur le salpêtre en présence de baryte caustique $Ba(OH)^2$, dans ce cas la réaction est toujours vive, surtout si l'on emploie une proportion élevée de réducteur.

Ainsi 20 grammes $NaAzO^3$, 20 grammes $Ba(OH)^2$ et 15 grammes de fer en poudre produisent une réaction très vive et le rendement en nitrite n'est que 0,2 °/₀. L'azote est dégagé sous forme de AzO^2 dont une partie se décompose en azote au contact de la poudre de fer.

En remplaçant le fer en poudre par la limaille, nous n'avons pas obtenu de résultats satisfaisants, le rendement en nitrite a oscillé entre 19 et 21 °/₀.

Essais avec l'oxyde ferreux comme réducteur. — La fabrique de produits chimiques Landshoff et Meyer à Grunau (Berlin), a breveté la réduction du nitrate en nitrite au moyen de l'oxyde ferreux.

Ce brevet est basé sur la réaction :

$$NaAzO^3 + 2\,FeO = Fe^2O^3 + NaAzO^2.$$

D'après les auteurs du brevet on obtient un rendement presque quantitatif en employant les proportions de 1 850 kilogrammes $NaAzO^3$ et 2 500 kilogrammes FeO.

Dans ces essais nous avons utilisé l'oxyde ferreux en poudre du commerce. Ce produit en présence de salpêtre du Chili fondu ne donne que des rendements en nitrites insignifiants, variant dans nos essais entre 0,3 et 2,5 °/₀.

En présence de soude caustique le rendement en nitrite est un peu meilleur, avec un mélange de 20 grammes $NaAzO^3$. 10 grammes NaOH et 10 grammes FeO nous avons obtenu au maximnm 8,3 °/₀ de nitrite.

Nous attribuons ces résultats médiocres au fait que l'oxyde ferreux est très facilement oxydable, grâce à la haute température et au simple contact de l'air. Il s'oxyde si facilement qu'il était déjà presque complètement transformé en Fe^2O^3 ou Fe^3O^4 lorsqu'il arrivait au contact du nitrate.

En résumé, nos essais infirment les renseignements fournis par Landshoff et Meyer ; cette divergence provient probablement de la différence d'état d'agrégation de l'oxyde ferreux. Nous avons utilisé un oxyde ferreux en poudre fine très facilement oxydable; il est possible qu'un oxyde ferreux en grains eût donné de meilleurs résultats. Landshoff et Meyer n'indiquent pas dans leurs brevets la nature de l'oxyde ferreux dont ils se sont servis. Au surplus, l'emploi de ce réducteur sera toujours limité et pour des raisons économiques ou pratiques on le remplacera avec avantage par le fer ou les déchets de fer.

Essais avec le charbon comme réducteur. — Nous avons employé le charbon comme réducteur, sous la forme de charbon de bois pulvérisé et de coke également pulvérisé.

Le charbon réagit d'après l'équation :

$$2\,NaAzO^3 + C = 2\,NaAzO^2 + CO^2.$$

Dans nos essais avec le charbon de bois en présence de salpêtre du Chili seul, nous avons chauffé 17 grammes $NaAzO^3$ auquel on ajoute 2 grammes de charbon de bois. La déflagration a déjà lieu à 350°, le rendement en nitrite est nul. En employant une proportion de 20 grammes $NaAzO^3$ et 5 grammes de charbon de bois, soit une proportion plus considérable de ce dernier corps, nous avons obtenu le même résultat.

Nous avons cherché à abaisser la température de la réaction et par conséquent à la modérer en employant le mélange plus fusible des deux salpêtres en parties égales ; 10 grammes $KAzO^3$, 10 grammes

$NaAzO^3$ et 5 grammes de charbon de bois nous ont donné une réaction encore très vive, toutefois moins violente que dans les cas précédents, puisque même après explosion nous avons trouvé 45 °/₀ de nitrite.

Le coke pulvérisé réagissant sur le nitrate de sodium à la température de 340 à 360° ne donne que des rendements en nitrite très faibles. Le meilleur résultat a été obtenu avec les proportions théoriques 34 grammes $NaAzO^3$ et 4 grammes coke, nitrite formé 5 °/₀. Une série d'autres essais dans lesquels nous avons fait agir une plus forte proportion de coke : 20 grammes salpêtre et coke en proportions variées de 5 à 15 grammes, ne nous ont donné que des résultats nuls. La réaction est violente, l'azote se dégage sous forme de AzO^2.

Un mélange de $KAzO^3$ 10 grammes, et $NaAzO^3$ 10 grammes réduits par 10 grammes de coke ne se décomposent pas si la température ne dépasse pas 240°, le rendement en nitrite s'est élevé à 16,6 °/₀.

La présence de la soude caustique exerce une action favorable sur la réaction, en fixant CO^2 formé. L'équation suivante explique cette action :

$$2\,NaAzO^3 + 2\,NaOH + C \quad = \quad 2\,NaAzO^2 + Na^2CO^3 + H^2O.$$

Ces essais avec le charbon de bois ne donnent pas toutefois des résultats très favorables.

Un mélange de $NaAzO^3$ 34 grammes, NaOH 16 grammes, charbon de bois 3 grammes calculé d'après les proportions théoriques, donnent un rendement de 19,2 °/₀. La fusion est tranquille, la réaction calme et peut être maintenue à chaud sans déflagration.

En diminuant la quantité de nitrate et en augmentant la soude caustique : $NaAzO^3$ 20 grammes, NaOH 20 grammes, charbon de bois 3 grammes ; la réaction est violente et en prélevant l'échantillon avant la déflagration nous ne trouvons que 20,1 °/₀.

En opérant dans les proportions indiquées dans le brevet D. R. P., 93352 la réaction est également très violente et l'échantillon prélevé avant la déflagration ne contient que 25 °/₀ de nitrite.

L'emploi du coke est au contraire éminemment favorable. Nos essais dans les proportions indiquées dans le brevet N° 93352, $NaAzO^3$ 30 grammes, NaOH 24 grammes ; coke 3 grammes, donnent un rendement de 77 °/₀.

En élevant la proportion de coke par exemple 20 grammes $NaAzO^3$, 20 grammes NaOH, 5 grammes coke, nous trouvons également 77 °/₀, tandis que le mélange $NaAzO^3$ 20 grammes, NaOH 20 grammes, coke 10 grammes est désavantageux, il y a réaction violente avec décomposition totale du nitrite formé.

En cherchant à diminuer la quantité de soude caustique, par exemple $NaAzO^3$ 20 grammes, NaOH 10 grammes, coke 5 grammes, nous obtenons un résultat se rapprochant sensiblement des précédents, soit 75 °/₀ de nitrite.

Les proportions théoriques $NaAzO^3$ 34 grammes, NaOH 16 grammes, coke 3 grammes, tirées de l'équation mentionnée plus haut ne donnent qu'un rendement de 38,4 °/₀.

Le mélange plus facilement fusible de 10 grammes $KAzO^3$, 10 grammes, $NaAzO^3$, 20 grammes, NaOH et 5 grammes coke donne, après trois quarts d'heure de chauffe, une masse fondue très fluide contenant 91,6 °/₀ de la proportion de nitrite. Un essai dans les mêmes conditions, mais chauffé 2 heures durant, forme à la fin de l'opération une masse pâteuse difficile à agiter et l'on constate un faible dégagement de AzO^2, le rendement s'abaisse à 77 °/₀.

Dans d'autres essais en opérant comme Knop l'indique, c'est-à dire en fondant préalablement 20 grammes $NaAzO^3$ et 10 grammes NaOH, puis en ajoutant à cette masse concassée 10 grammes NaOH et 5 grammes coke, nous avons obtenu un rendement de 91,6 °/₀.

Le brevet de Knop résume donc bien les conditions les plus favorables correspondant au rendement maximum.

En remplaçant la soude caustique par la baryte, les rendements obtenus sont très inférieurs au maximum 8,8 °/₀ avec $NaAzO^3$ 34 grammes, $Ba(OH)^2$ 31 grammes, coke 3 grammes.

Nous avons tenté quelques essais en utilisant comme base alcaline, la chaux sodée et la baryte sodée, les résultats ne sont pas supérieurs à ceux obtenus avec la soude caustique seule.

En résumé, la préparation industrielle du nitrite est une opération délicate et ce n'est qu'entre certaines limites assez étroites que l'on obtient un rendement favorable.

La masse en fusion doit être maintenue en agitation constante, afin de maintenir la température entre 300 et 350° ; si la température s'élève et dépasse 500°, le nitrite se décompose partiellement ou totalement avec dégagement d'azote ou de AzO^2.

La réduction du nitrate est facilitée par la présence d'une base alcaline fusible (soude caustique).

Les réducteurs facilement oxydables (soufre, pyrite, etc.), provoquent très facilement des déflagrations vives avec explosion et décomposition partielle ou totale du nitrite.

Les rendements les plus élevés sont obtenus par les réducteurs agissant le plus lentement. L'état d'agrégation du réducteur a une importance considérable, les produits en masse dense granulée comme le coke et la limaille de fer donnent un rendement supérieur à ceux des mêmes produits présentant une grande surface de contact et une oxydation plus rapide comme le fer en poudre ou le charbon de bois.

Au point de vue industriel l'emploi du coke ou de la limaille de fer comme réducteurs peuvent être préconisés avec avantages.

ALCALOÏDES

Sur l'aconitine et l'aconine de l'aconitum napellus

Par **M. le Dr Heinrich Schulze.**

(*Archiv. der Pharmazie*, t. CCXLIV, p. 165-196.)

Partie expérimentale.

Extraction de l'aconitine des tubercules d'aconit. — On traite 10 kilogrammes de tubercules d'aconit en poudre par 12 litres d'alcool à 95 °/₀, puis on abandonne pendant une semaine en agitant fréquemment. La solution obtenue est ensuite décantée, le résidu pressé et l'extrait alcoolique, après filtration, évaporé dans le vide sous 50 millimètres environ jusqu'à consistance sirupeuse. L'alcool distillé peut servir à une nouvelle extraction. Celle-ci fut répétée en tout quatre fois ; les deux dernières avec addition d'un peu d'acide tartrique. Mais les deux derniers extraits n'ont fourni qu'une très faible quantité d'aconitine, de sorte que dans la préparation de l'aconitine une deuxième extraction suffit complètement. On réunit les extraits concentrés dans le vide et on les étend du même volume d'eau pour séparer la matière grasse et la résine. Au bout d'un jour de repos, le liquide s'est presque complètement clarifié et pour séparer la résine et les matières grasses, on le jette sur un filtre humide, on épuise la solution claire par l'éther de pétrole jusqu'à ce que ce dernier ne se colore plus. Cet éther de pétrole est ensuite employé à la dissolution du résidu resté sur le filtre, car dans cette masse de résine et de graisses, il reste encore une quantité notable d'aconitine (La solution éthérée ainsi obtenue sera traitée ultérieurement pour l'extraction de cet alcaloïde).

La solution aqueuse débarrassée de résine et de graisse colorée en brun est traitée par une solution concentrée de carbonate de soude, tant qu'il se produit un précipité. La majeure partie de l'alcaloïde se sépare ainsi en un précipité jaunâtre qui, d'abord amorphe, prend peu à peu une structure cristalline. Après essorage, lavage avec un peu d'eau et dessiccation, il forme une poudre jaunâtre, cristalline. Par dissolution dans l'alcool méthylique et évaporation lente, on obtient l'aconitine en cristaux encore un peu colorés, bien formés, avec un rendement de 16 grammes.

Par plusieurs cristallisations successives dans l'alcool méthylique, on peut obtenir l'alcaloïde en cristaux à peine colorés en jaune, bien formés et fondant à 197°. Pour pousser plus loin la purification, on transforme l'alcaloïde en bromhydrate qui cristallise bien et redonne la base par l'action de l'ammoniaque. L'aconitine ainsi obtenue est incolore et fond à 197-198°.

La solution séparée du précipité d'alcaloïde a été agitée quatre fois pendant une heure, avec son volume d'éther, à l'aide d'un agitateur mécanique L'extrait éthéré, faiblement jaunâtre, a été agité, pour isoler l'alcaloïde entraîné, avec de l'acide chlorhydrique très étendu ; la solution a été débarrassée par la chaleur de l'éther, puis traitée par une solution de carbonaté de soude en excès. Le précipité formé a été lavé avec un peu d'eau, dissous dans le moins possible d'acide acétique et la solution acétique a été précipitée et fractionnée en l'additionnant avec précaution de carbonate de soude. Les portions d'abord précipitées, qui renferment la majeure partie des matières colorantes, ont été traitées à part ; les portions obtenues ensuite ne sont que peu colorées. Elles ont été essorées, lavées, puis séchées et dissoutes dans l'alcool méthylique ; par évaporation de ce dernier, on obtient une masse brunâtre, amorphe, vraisemblablement formée en majeure partie de picraconitine. Par une nouvelle agitation avec de l'éther, on peut retirer encore des eaux-mères une nouvelle quantité de ces bases amorphes.

En passant par le bromhydrate, on peut, de ce mélange amorphe, retirer encore une petite quantité de bromhydrate d'aconitine. Le résidu de bases amorphes donne par hydrolyse des quantités importantes d'acide benzoïque, on n'a cependant pas pu, même avec beaucoup de peine, en retirer du chlorhydrate d'aconine à l'état cristallisé. Mais il y a de l'aconine dans le sirop obtenu ; ce fait résulte de ce que le traitement au chlorure d'acétyle fournit de la tétracétylaconine, bien qu'avec de très mauvais rendements.

Les eaux-mères épuisées par l'éther sont ensuite, à plusieurs reprises, traitées par le chloroforme. De cette solution on peut retirer, par agitation avec de l'acide chlorhydrique étendu, une nouvelle quantité notable d'un alcaloïde amorphe, soluble dans l'eau. Ici encore on n'a pas réussi à extraire de ce mélange de bases du chlorhydrate d'aconine cristallisé, cependant le chlorure d'acétyle fournit de la tétracétylaconine en petite quantité.

On peut encore retirer une certaine quantité d'aconitine des masses résineuses et grasses précipitées par l'eau des extraits qui ont servi à la préparation de la majeure partie de l'aconitine. Pour l'obtenir pure, on traite la solution de ces masses dans l'éther de pétrole, plusieurs fois par l'acide chlorhydrique à 1 °/₀, et la solution chlorhydrique faiblement colorée en brun est neutralisée avec précaution par le carbonate de soude qui produit un précipité presque blanc, cristallin, formé d'aconitine assez pure. Après cristallisation on en obtient 3 grammes.

L'aconitine ainsi obtenue possède les propriétés décrites par Freund et Beck (1), en particulier le point de fusion 197-198°. J'ajouterai que l'alcool méthylique s'est montré comme un solvant très favorable à la cristallisation. L'aconitine cristallisé de Merck en Aconito Napello étant identique à celle-ci, nous avons pu pour de nouvelles recherches, employer la base de la maison Merck de Darmstadt. L'identité des deux produits a été contrôlée non seulement par le point de fusion de leur mélange qui reste 197-198°, mais encore par la préparation de quelques sels qui concordent complètement.

(1) *Berichte*, XXVII, I, 433.

L'analyse a fourni les résultats suivants :

1. Substance employée	0,2371	trouvé 0,5462 de CO^2	0,1512 de H^2O	= 62,86 % de C	7,13 % d'H
2. »	0,2284	» 0,5263	» 0,1452	» = 62,84	» 7,11 »
3. »	0,2366	» 0,5452	» 0,1489	» = 62,85	» 7,04 »
4. »	0,2042	» 0,4732	» 0,1285	» = 63,20	» 7,05 »
5. »	0,2243	» 0,5170	» 0,1430	» = 62,86	» 7,13 »

Les analyses 1-5 ont été effectuées avec une nacelle en tube ouvert, tandis que les autres ont été faites en tube fermé, la substance étant mélangée à l'oxyde de cuivre. Les n°s 1 et 2 correspondent à l'aconitine de Merck, fusible à 193° et les n°s 3 5 à l'aconitine de Merck, deux fois recristallisée et fondant à 197-198° :

6. Substance employée	0,1895	trouvé 0,4386 de CO^2	0,1248 de H^2O	= 63,12 % de C	7,27 % d'H
7. »	0,2022	» 0,4676	» 0,1283	» = 63,07	» 7,10 »
8. »	0,1893	» 0,4394	» 0,1266	» = 63,30	» 7,48 »
9. »	0,2190	» 0,5074	» 0,1466	» = 63,19	» 7,39 »
10. »	0,1899	» 0,4400	» 0,1256	» = 63,19	» 7,40 »

Les n°s 6-9 correspondent à l'aconitine préparée, le n° 10 à l'aconitine de Merck qui fondaient toutes deux à 197-198°. M. le conseiller E. Schmidt de Marburg a eu la bonté de me fournir les résultats de quelques analyses qu'il a obtenus avec de l'aconitine préparée par lui-même en 1883 et cristallisée dans l'alcool méthylique. Ce produit fondait à 195-196° :

1. Trouvé	63,15 % C	7,09 % H
2. »	63,25 »	7,12 »
3. »	62,99 »	7,10 »

Ces nombres concordent bien avec les résultats de mes analyses et les confirment :

Calculé pour $C^{34}H^{47}AzO^{11}$	63,22 % C	7,34 % H
» $C^{34}H^{45}AzO^{11}$	63,41 »	7,05 »
» $C^{33}H^{45}AzO^{12}$	61,17 »	7,00 »

Une détermination du poids moléculaire de l'aconitine par la méthode cryoscopique a déjà été faite par M. Freund et P. Beck (*l. c.*), aussi ai je employé, pour obtenir des résultats plus exacts, les liqueurs titrées.

Dans ce but des quantités connues d'aconitine ont été dissoutes dans un excès (150 centimètres cubes) d'acide sulfurique N/100 environ, on a porté à 250 centimètres cubes et sur 50 centimètres cubes de la solution on a déterminé la quantité d'acide sulfurique non combinée à l'alcaloïde par un titrage avec de la potasse N/100. L'indicateur employé fut l'éosine iodée en solution éthérée. Le titre de l'acide sulfurique N/100 environ fut déterminé gravimétriquement sur 20 centimètres cubes. Trois analyses concordantes ont fourni la teneur de 0 511505 d'acide SO^4H^2 par litre. La liqueur de potasse N/100 a été établie de telle façon que 20 centimètres cubes de la liqueur sulfurique N/100 correspondent à 20 centimètres cubes de la solution de potasse pour une coloration rouge nette, fournie par l'éosine iodée (1). A l'aide de la quantité d'acide sulfurique combinée à l'alcaloïde, on a calculé la grandeur moléculaire, en supposant qu'une molécule de la base exige un équivalent d'acide :

1. Aconitine employée . . . . 0,11322 gr.

SO^4H^2 N/100 employé pour saturer la base ; 1° 16,85 cent. c. ; 2° 16,825 cent. c. ; 3° 16,85 cent. c.
Poids moléculaire trouvé : 1° 644,18 ; 2° 645,13 ; 3° 644,18.

2. Aconitine employée . . . . 0,10698 gr.

SO^4H^2 N/100 employé pour saturer la base : 1° 16,0 cent. c. ; 2° 15,95 cent. c. ; 3° 16,05 cent. c.
Poids moléculaire trouvé : 1° 641,01 ; 2° 643,02 ; 3° 639,01.

Poids moléculaire calculé pour
- $C^{34}H^{47}Az^{11}$ 645,397
- $C^{34}H^{45}Az^{11}$ 643,382
- $C^{33}H^{45}Az^{12}$ 647,382

MM. les Privatdozent Dr A. Schwanthe et K. Schwanthe, de Marburg, ont eu la bonté de soumettre à des mesures rigoureuses les cristaux d'aconitine que j'avais obtenus et provenant de racines d'aconit allemandes après cristallisation dans l'alcool méthylique. Ces messieurs, auxquels j'adresse ici mes meilleurs remerciements, m'ont communiqué le résultat de leurs recherches ci-dessous :

Observations de Tutton

	Mesuré	Calculé	Limites
b/p . . . . . . = 010 : 110	61,16	61,23	60,43-62,21
p/a . . . . . . = 110 : 100	28,44	28,37	27,06-29,21
b/p' . . . . . . = 010 : 120	42,53	42,30	—
b/o . . . . . . = 010 : 121	57,42	—	56,36-58,23
o/m . . . . . . = 121 : 101	32,18	32,17	31,24-32,49

Rapport des axes . . . . 0,5456 : 1 : 0,3885

(1) Sur le mode de procéder dans ce titrage, voir Feeldhaus. — *Dissertation*, Marburg, **1903**.

Observations de Schwanthe

		Mesuré	Calculé	Limites
$^b/_p$	= 010 : 110	61,29	61,25	60,23-62,19
$^p/_a$	= 110 : 100	28,28	28,35	27,25-29,25
$^b/_{p'}$	= 010 : 120	42,23	42,32	41,43-42,58
$^b/_o$	= 010 : 121	57,39	—	57,02-58,05
$^o/_m$	= 121 : 101	32,21 1/2	32,21	31,42-32,53

Rapport des axes . . . . 0,54492 : 1 : 0,38917

Il ressort clairement de ces résultats que l'aconitine extraite par Dunstan de la racine d'aconit anglaise, dont les mesures ont été établies par A.-E. Tutton, est complètement identique non seulement chimiquement, mais aussi cristallographiquement, avec l'aconitine cristallisée allemande. Par suite on doit définitivement rejeter la récente assertion (1) *de Dunstan qui considérait son aconitine anglaise comme différente de l'aconitine cristallisée allemande, à laquelle il assigne aussi la formule* $C^{34}H^{47}AzO^{11}$ *ou* $C^{34}H^{45}AzO^{11}$.

Bromhydrate d'aconitine.

Ce sel s'obtient en neutralisant une solution d'aconitine dans l'alcool méthylique par l'acide bromhydrique étendu. La solution a été d'abord évaporée à l'air libre puis le reste de l'eau a été enlevé dans un dessiccateur sur l'acide sulfurique. Le résidu composé de fines aiguilles a été dissous dans un peu d'alcool absolu et la solution alcoolique a été recouverte avec précaution d'une couche d'éther absolu. J'ai ainsi obtenu des aiguilles fines et transparentes fondant à 206-207° en bouillonnant. L'analyse montre que cette modification du bromhydrate d'aconitine renferme une demi-molécule d'eau de cristallisation. Cette modification, qui n'est pas encore décrite, perd son eau de cristallisation par dessiccation à 110° :

Substance employée . . . 0,3052 gr. Perte trouvée. . . 0,0051 = 1,25 % H^2O
» . . . 0,4572 » » . . 0,0057 = 1,24 »
Calculé pour $C^{34}H^{47}AzO^{11}HBr$ + 1/2 aq . . . . 1,22 % H^2O
» $C^{34}H^{45}AzO^{11}HBr$ + 1/2 aq . . . . 1,23 »

Par dissolution du sel dans l'eau on obtient par évaporation libre le bromhydrate d'aconitine en beaux cristaux tabulaires fondant après dessiccation à 115-120° et aussi à 206-207°. La substance renfermant de l'eau n'a pas de point de fusion net ; elle commence à suinter vers 160°, mais fond complètement vers 200° ; elle renferme 2 molécules et demie d'eau de cristallisation :

Substance employée . . . 0,5267 gr. Perte trouvée. . . 0,0311 = 5,90 % H^2O
Calculé pour $C^{34}H^{47}AzO^{11}HBr$ + 2,5 H^2O . . . . 5,84 % H^2O
» $C^{34}H^{45}AzO^{11}HBr$ + 2,5 » . . . . 5,85 »

Les analyses élémentaires ont été effectuées sur des produits séchés jusqu'à poids constant :

1. Substance employée .	0,2374	Trouvé .	0,0610 AgBr		= 10,92 % Br		
2. » .	0,2375	» .	0,4845 CO^2	0,1484 H^2O	= 55,64	» C	6,99 % H
3. » .	0,2140	» .	0,4384 »	0,1331 »	= 55,87	»	6,96 »
4. » .	0,2522	» .	0,5020 »	0,1468 »	= 55,84	»	6,70 »

Les analyses 1-3 ont été faites avec du bromhydrate provenant de l'aconitine de Merck ; le n° 4 avec celui correspondant à l'aconitine préparée par moi-même. Les sels obtenus dans les deux cas se sont montrés complètement identiques par leur forme cristalline, par le point de fusion du sel desséché, ainsi que par celui de leur mélange :

Calculé pour $C^{34}H^{47}AzO^{11}HBr$. . .	56,17 % C	6,66 % H	11,01 % Br
» $C^{34}H^{45}AzO^{11}HBr$. . .	56,33 »	6,40 »	11,04 »
» $C^{33}H^{45}AzO^{11}HBr$. . .	54,37 »	6,36 »	10,78 »

Chloraurate d'aconitine.

A la suite des travaux de W.-R. Dunstan et H. Jowet (2), de M. Freund et P. Beck, on connaît plusieurs modifications de ce sel. Comme le présent travail n'a pour but que de prouver avec certitude l'identité de l'aconitine commerciale Merck ex Aconito Napello avec l'alcaloïde retiré de l'Aconitum Napellus et de déterminer la composition empirique de l'aconitine, je me suis borné à préparer la modification de chloraurate.

Une solution d'aconitine dans l'acétone a été traitée par un très faible excès d'acide chlorhydrique et additionnée d'un peu plus que la quantité théorique de chlorure d'or. Par évaporation lente de la solution se séparent de longues aiguilles jaune d'or, fusibles à 136°5. Contrairement aux données de Dunstan et conformément aux indications de Freund, le sel renferme trois molécules d'eau de cristallisation qu'il perd lentement à 115°.

(1) *Journ. Chem. Soc.*, LXXXVII, 1650-53, *C. B.*, **1905**, II, 1802.
(2) *Journ. Chem. Soc. London*, LXIII, 994-998 et *London Chem. Soc.*, VII, II, 95 ; *C. B.*, XCIII, II, 587 ; XCV, I, 694.

Ici aussi les produits obtenus avec l'aconitine préparée et avec l'aconitine de Merck se sont montrés complètement identiques :

1. Substance employée . .	0,3196 gr.	Perte trouvée. . .	$0{,}0160 = 5{,}06\ {}^0/_0\ H^2O$
2. » . .	0,3882 »	» . . .	$0{,}0191 = 4{,}92$ »
3. » . .	0,3945 »	» . . .	$0{,}0201 = 5{,}09$ »
Calculé pour $C^{34}H^{47}AzO^{11}HAuCl^4$ + 3 aq.			5,20 $^0/_0$ H^2O
» $C^{34}H^{45}AzO^{11}HAuCl^4$ + »			5,21 »

Pour les analyses élémentaires le produit a été séché à 115° jusqu'à poids constant :

4. Substance employée .	0,2380	Trouvé .	0,0474 Au		= 19,91 $^0/_0$ Au	
5. » .	0,2334	» .	0,0468 »		= 20,05 »	
6. » .	0,2248	» .	0,0450 »		= 20,05 »	
7. » .	0,2653	» .	0,3992 CO^2	0,1244 H^2O	= 41,04 $^0/_0$ C	5,25 $^0/_0$ H
8. » .	0,3036	» .	0,4600 »	0,1408 »	= 41,32 »	5,19 »
9. » .	0,2496	» .	0,3712 »	0,1087 »	= 41,37 »	4,97 »

Les analyses n° 3 et n° 9 ont été effectuées avec le dérivé correspondant à l'aconitine préparée.

Calculé pour $C^{34}H^{47}AzO^{11}H.\ AuCl^4$.	41,40 $^0/_0$ C	4,90 $^0/_0$ H	20,01 $^0/_0$ Au
» $C^{34}H^{45}AzO^{11}H.\ AuCl^4$.	41,49 »	4,71 »	20,05 »
» $C^{33}H^{45}AzO^{12}H.\ AuCl^4$.	40,11 »	4,69 »	19,97 »

Chlorhydrate d'aconine.

Tout d'abord nous avons utilisé pour le dédoublement hydrolytique de l'aconitine le procédé de Dunstan et Passmore (1). Il nous a paru ensuite plus commode de le modifier de la façon suivante :

20 grammes d'aconitine sont divisés en portions de 5 grammes placées dans une capsule de porcelaine ; on les additionne de 20 fois leur poids d'eau et on pulvérise le plus finement possible l'alcaloïde. On chauffe les capsules dans un autoclave pendant 5 à 6 heures sous une pression de 6 à 7 atmosphères (160-170°). Après refroidissement, le contenu de la capsule est faiblement coloré en jaune ; au fond s'est déposée une petite quantité d'une masse goudronneuse. On réunit les quatre fractions, on traite par 40 centimètres cubes d'acide chlorhydrique N et on évapore.

Par refroidissement, la solution, réduite à un petit volume, laisse déposer des cristaux d'acide benzoïque que l'on enlève par plusieurs extractions avec de l'éther. Après avoir chassé l'éther dissous par un courant d'air, on fait bouillir avec un peu de noir animal et on filtre. La solution obtenue, presque incolore, fournit par évaporation un sirop très peu coloré qui abandonne par refroidissement de beaux cristaux brillants, assez gros, de chlorhydrate d'aconine. Rendement en chlorhydrate cristallisé : 15-15,5 = 85-88 $^0/_0$ du rendement théorique.

Cette modification apportée à la méthode de Dunstan et Passmore évite, d'une part, l'emploi de tubes scellés et permet également d'opérer sur des quantités plus grandes d'aconitine, d'autre part, elle fournit des solutions beaucoup moins colorées et par suite de meilleurs rendements.

Le chlorhydrate d'aconine est facilement soluble dans l'eau et l'alcool, le point de fusion est de 175-176°. Il renferme 2 molécules d'eau de cristallisation, qu'il ne perd pas encore complètement à 115-120°. Le sel desséché jusqu'à poids constant à cette température fournit des nombres compris entre 1,5 et 2 H^2O (2) :

Substance employée. . . .	0,3398	Perte trouvée. . . .	0,0201 = 5,5 $^0/_0$ H^2O
»	0,4152	»	0,0228 = 5,49 »

L'analyse élémentaire du sel ainsi desséché a donné des nombres un peu trop faibles en carbone :

Substance employée.	0,2077	Trouvé CO^2.	0,4244 (3)	= 55,73 $^0/_0$ C	
» .	0,1912	» .	0,3906 H^2O, 0,1348	= 55,72 »	7,89 $^0/_0$ H

Le sel perd au contraire facilement et complètement son eau de cristallisation quand on le chauffe à 100° dans le vide :

1. Substance employée. . .	0,4723	Perte trouvée. . . .	0,0288 = 6,09 $^0/_0$ H^2O
2. » . . .	0,4596	»	0,0279 = 6,07 »
3. » . . .	0,4176	»	0,0262 = 6,27 »
Calculé pour $C^{25}H^{41}AzO^9HCl$ + 1 1/2 aq.			4,80 $^0/_0$ H^2O
» $C^{25}H^{39}AzO^9HCl$ + 1 1/2 aq.			4,82 »
» $C^{25}H^{41}AzO^9HCl$ + 2 aq			6,30 »
» $C^{25}H^{39}AzO^9HCl$ + 2 aq			6,32 »

4. Substance employée.	0,2230	Trouvé.	0,4580 CO^2	0,1532 H^2O	= 56,02 $^0/_0$ C	7,68 $^0/_0$ H
5. » .	0,2102	» .	0,4318 »	0,1472 »	= 56,02 »	7,83 »
6. » .	0,2204	» . .	0,4540 »	0,1559 »	= 56,18 »	7,91 »
7. » .	0,0208	» .	0,4538 »	0,1558 »	= 56,05 »	7,89 »
8. » .	0,2544	» .	0,0668 AgCl		= 6,49 $^0/_0$ Cl	
9. » .	0,2754	» .	0,0731 »		= 6,56 »	

L'aconine renferme quatre groupes méthoxyles qui peuvent être scindés, par l'acide iodhydrique bouillant d'après la méthode de Reisel :

10. Substance employée.	0,3547	Trouvé. .	0,6047 AgI	= 22,51 $^0/_0$ CH^3O	= 10,89 $^0/_0$ CH^3
11. » .	0,3470	» . .	0,5972 »	= 22,78 »	= 11,02 »

(1) *Journ. chem. soc.*, **1892**, I, 395. — (2) M. Freund et P. Beck. — *Ber.*, XXVII, 732.
(3) Le dosage d'eau a été perdu.

Dans plusieurs bases alkylées à l'azote (1) le Az alkyle peut être enlevé par une longue ébullition avec de l'acide iodhydrique, sous forme d'iodure de méthyle. Le chlorhydrate d'aconine a été chauflé avec de l'acide iodhydrique à l'ébullition dans l'appareil de Reisel à la façon ordinaire. Lorsque la solution argentique s'est clarifiée, ce qui a eu lieu au bout de 2 heures environ, j'ai pris un petit ballon avec de la solution argentique neuve et j'ai fait bouillir de nouveau pendant 7 heures avec de l'acide iodhydrique. Il ne se forme alors pas le moindre trouble, même après avoir étendu la solution argentique avec de l'eau :

12. Substance employée. . . . . 0,3488 Trouvé . . . . 0,6090 AgI = 22,72 % CH^3O

Mais si l'on soumet dans l'appareil de Herzig et H. Meyer le chlorhydrate d'aconine à l'essai des groupes méthylimides, on constate qu'en plus des quatre groupes méthoxyles, il renferme encore un groupe méthylimide :

13. Substance employée. 0,3466 Trouvé. 0,7009 AgI = 12,92 % de méthyle total
14. » . . 0,3782 » . 0,6540 » et 0,1366 AgI = 22,85 % CH^3O et 2,31 % Az-méthyle.

Calculé pour	$C^{25}H^{41}AzO^9HCl$.	55,99 % C	7,90 % H	6,62 % Cl	23,16 % CH^3O	2,8 % Az. CH^3
		14,01 % méthyle total.				
»	$C^{25}H^{39}AzO^9HCl$.	56,20 % C	7,55 % H	6,46 % Cl	23,25 % CH^3O	2,81 % Az.CH^3
		14,07 % méthyle total.				
»	$C^{24}H^{39}AzO^{10}HCl$	53,55 % C	7,49 % H	6,59 % Cl	23,08 % CH^3O	2,79 % Az.CH^3
		13,96 % méthyle total.				

Aconine (base libre)

Pour obtenir l'aconine libre, on dissout le chlorhydrate d'aconine dans le moins d'eau possible, on ajoute un excès d'une solution de carbonate de soude saturée et on agite avec du chloroforme la solution claire (12 à 15 fois). Les solutions de la base dans le chloroforme sont desséchées, sur du sulfate de sodium, filtrées et chacune d'elles, pour éviter une formation possible de chlorhydrate d'aconine, a été réduite au tiers par une douce chaleur. J'ai abandonné le résidu à l'évaporation libre, puis je l'ai séché dans le vide sur l'acide sulfurique. La base forme alors un vernis peu coloré qui broyé donne une poudre blanche, légère, assez hygroscopique, possédant une saveur d'abord douceâtre, puis amère. Par suite de son caractère amorphe, la base possède un point de fusion qui dépend beaucoup de la rapidité du chauffage et qui est voisin de 130° par un échauffement rapide. L'aconine est facilement soluble dans l'eau et l'alcool, assez soluble aussi dans le chloroforme, un peu soluble dans le benzène, presque insoluble dans l'éther et l'éther de pétrole.

Sels de l'aconine

Pour obtenir le bromhydrate d'aconine, l'aconine libre a été dissoute dans de l'eau, puis neutralisée par l'acide bromhydrique étendu.

De la solution réduite à un faible volume se séparent par refroidissement et évaporation libre des cristaux brillants, assez gros et durs, ressemblant beaucoup à ceux du chlorhydrate. Le sel renferme, apparemment, 1 molécule 1/2 d'eau de cristallisation qu'il perd à 100° dans le vide. Le sel desséché jusqu'à poids constant fond vers 225° en bouillonnant :

Substance employée. . . . 0,3190 Perte trouvée. . . . 0,0144 = 4,51 % H^2O
» . . . . 0,3292 » . . . . 0,0146 = 4,42 »
Calculé pour $C^{25}H^{41}AzO^9HBr + 1\ 1/2$ aq. . . . . 4,45 % H^2O
» $C^{25}H^{39}AzO^9HBr + 1\ 1/2$ aq. . . . . 4,46 »

Le dosage de brome dans le sel desséché a fourni :

Substance employée . . . . 0,2948 Trouvé . . . . 0,0954 AgBr = 13,77 % Br
Calculé pour $C^{25}H^{41}AzO^9HBr$ . . . . 13,78 % Br
» $C^{25}H^{39}AzO^9HBr$ . . . . 13,83 »

Le *nitrate* d'aconine a été préparé en traitant une solution aqueuse de chlorhydrate par une solution de nitrate d'argent neutre jusqu'à ce qu'une nouvelle addition ne donne plus de trouble. De la solution filtrée on enlève par l'hydrogène sulfuré le faible excès d'argent ; le sulfure d'argent est filtré et la solution claire est évaporée. Il reste une masse visqueuse faiblement colorée en jaune qui, abandonnée longtemps à elle-même (trois mois), n'a pas fourni de cristaux ; même en dissolvant la masse dans l'alcool absolu et en ajoutant avec précaution de l'éther, ou n'a pu obtenir le sel à l'état cristallisé.

Le *sulfate* a été obtenu d'une façon analogue à l'aide du chlorhydrate et du sulfate d'argent. Ici aussi on n'a pas réussi à faire cristalliser le résidu faiblement jaunâtre, sirupeux. W.-R. Dunstan et F.-W. Passmore (2) ont observé dans la préparation de ce sel la formation de fines aiguilles qu'ils décrivent comme des cristaux de sulfate d'aconine, sans en avoir fait l'analyse. J'ai répété plusieurs fois la préparation de ce sel, à raison de 10 grammes chaque fois, car je l'ai soumis à des oxydations. Dans quelques préparations j'ai observé la formation de très faibles quantités d'aiguilles blanches fines, qui ne sont autre chose que du sulfate de calcium. Cette faible teneur en chaux, qui ne dépasse pas 0,01 pour 10 grammes de sulfate, doit provenir du verre ou de la couverte des récipients employés.

Le *chloraurate* se précipite des solutions concentrées du chlorhydrate sous forme d'un précipité jaune

(1) M. Busch. — *Ber.*, XXXV, **1563** ; Goldschmidt, *Ber.*, XXXVI, **1850** ; Decker, *Ber.*, XXXVI, 261, 2895.
(2) *Journ. Chem. Soc.*, **1892**, I, 395.

amorphe, peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et l'acétone, mais se séparant toujours de ces solvants à l'état amorphe.

On n'a pas préparé d'autres sels de l'aconine, car ils ne présentent pas un grand intérêt.

Action de l'hydroxylamine et de la phénylhydrazine sur l'aconine

1 gramme de chlorhydrate d'aconine a été dissous dans un peu d'eau, puis additionné de 0,13 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 0,5 gr. de carbonate de soude cristallisé ; le mélange a été chauffé pendant 2 heures au bain-marie. Par évaporation de la solution, il se sépare une huile jaunâtre (presque incolore) qui se rédissout par refroidissement. La solution refroidie se trouble de nouveau quand on la chauffe. Après refroidissement on épuise avec de l'éther et la solution éthérée est ensuite agitée avec de l'acide chlorhydrique étendu. La couche aqueuse ainsi obtenue abandonne par évaporation une faible quantité de chlorhydrate d'aconine que l'on a identifié par la forme cristalline et par le point de fusion 175°,5. La couche éthérée est volatile sans résidu. La solution extraite avec l'éther fournit une notable quantité de chlorhydrate d'aconine par plusieurs épuisements avec du chloroforme et agitation de la couche de chloroforme avec de l'acide chlorhydrique étendu. Il ne se produit donc pas d'oxime dans ces conditions.

Pour essayer encore de mettre en évidence le groupe cétonique on a dissous, dans l'acide acétique, le chlorhydrate d'aconine et la quantité correspondante d'acétate de sodium desséché, on a ajouté de la phénylhydrazine et chauffé quelque temps à l'ébullition. Aucune réaction cependant ne se manifeste ; par addition d'eau, le mélange reste limpide.

On a aussi opéré en présence d'eau au lieu d'acide acétique. Ici, même après un long chauffage, on n'a constaté aucune réaction.

Action de l'acide azoteux sur l'aconine

On a dissous 0,2 gr. de chlorhydrate d'aconine dans l'eau, traité par quelques gouttes d'acide chlorhydrique à 10 $^0/_0$ et additionné la solution, fortement refroidie, de quelques morceaux de nitrite de potassium. Après avoir laissé reposer pendant douze heures à froid, on a agité avec de l'éther d'abord, puis avec du chloroforme. Les deux solvants ne fournissent par évaporation libre qu'un très faible résidu, qui ne donne pas la réaction de Liebermann. La solution épuisée par l'éther et le chloroforme a été évaporée à une douce chaleur, et le résidu a été extrait avec de l'alcool absolu. Par évaporation de la solution alcoolique il reste un résidu jaunâtre, sirupeux, qui n'a pas donné non plus la réaction des dérivés nitrosés.

Il ne se forme donc pas de nitrosamine.

Action de l'isocyanate de phényle sur l'aconine libre

1 gramme d'aconine a été dissous dans 80 centimètres cubes de benzène séché sur du sodium puis additionné de 1,5 gr. d'isocyanate de phényle.

Au bout d'un jour, la plus grande partie du benzène a été distillée à une douce chaleur et la solution encore chaude a été traitée par l'éther de pétrole jusqu'à commencement d'eau trouble. Par refroidissement il se forme un précipité d'apparence cristalline qu'on a lavé d'abord avec un mélange d'éther de pétrole et de benzène, puis avec de l'éther de pétrole. Ce précipité paraît formé sous le microscope d'un assemblage de petites boules ; même en cherchant à le faire cristalliser dans l'éther de pétrole et benzène, on obtient toujours de petites gouttes solides, amorphes. Les nombres obtenus dans les diverses préparations de ce corps oscillaient beaucoup pour l'azote ; même lorsqu'on chauffe l'aconine avec l'isocyanate de phényle en tubes scellés à 100° et qu'on enlève le mieux possible la diphénylurée formée, on ne réussit pas à obtenir un produit de composition constante ; il en est de même si l'on chauffe à 120-130°.

Comme en raison de son caractère amorphe de nouvelles recherches sur ce produit ne présentaient pas d'intérêt, nous ne les avons pas continuées.

Tétraacétylaconine

On a dissous 2 grammes de chlorhydrate d'aconine dans un grand excès de chlorure d'acétyle et la solution a été abandonnée pendant 36 heures en tube scellé à la température ordinaire. Le contenu du tube a été ensuite versé dans une petite capsule et l'excès de chlorure d'acétyle évaporé dans un exsiccateur à vide. La masse qui reste a été dissoute avec un peu d'eau dans un entonnoir à décantation, la solution rendue alcaline par du carbonate de sodium et agitée plusieurs fois avec de l'éther. Par évaporation libre de la solution éthérée il reste une masse cristalline blanche que l'on purifie par plusieurs recristallisations dans l'alcool. Rendement 1,5 gr. Le composé cristallisé dans l'alcool forme d'assez longues aiguilles blanches, brillantes, fondant à 231-232° avec décomposition. La nouvelle base est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'éther acétique et le benzène, peu soluble dans la ligroïne.

Les eaux-mères réduites à sec ont fourni par traitement réitéré au chlorure d'acétyle de nouvelles quantités de ce corps. De plus grandes quantités en ont été obteuues avec les eaux-mères provenant de la préparation du chlorhydrate d'aconine quand ce sel ne cristallise plus Le produit ainsi obtenn peut être facilement purifié par plusieurs recristallisations dans l'alcool ; de cette façon on tire avantageusement parti des faibles résidus provenant de la préparation de l'aconine.

Pour doser le degré d'acétylation, on saponifie 0,3 gr. environ du composé dans un ballon avec 30 centimètres cubes de potasse fraîchement préparée, sans carbonates, à peu près normale ; la solution refroidie est acidulée par l'acide phosphorique et l'acide acétique mis en liberté est entraîné par un courant de vapeur d'eau provenant d'eau bouillie au préalable, suivant les indications de Stutzer. Dans le distillat on dose l'acide acétique à l'aide de potasse N/10, en présence de phtaléine.

L'analyse fournit les résultats suivants :

Substance employée. 0,2197 Trouvé. 0,4774 CO^2 0,1388 H^2O = 59,26 % C 7,07 % H
» . 0,2162 » . 0,2960 AgI = 18,09 % méthoxyde
» . 0,2894 KOH N/10 employée pour le dosage de l'acide acétique 17,5 c. c. = 0,10475 $C^2H^4O^2$ = 36,2 % d'acide acétique
» . 0,3122 KOH N/10 employée. 18,7 c. c. = 0,1127 $C^2H^4O^2$ = 35,85 % d'acide acétique.

Calculé pour	$C^{33}H^{49}AzO^{13}$	59,34 % C	7,40 % H	Méthoxyde 18,6 %	Acide acétique 35,98 %
»	$C^{33}H^{47}AzO^{13}$	59,52 » C	7,11 » H	» 18,65 »	» 36,09 »
»	$C^{32}H^{47}AzO^{14}$	57,36 » C	7,07 » H	» 18,54 »	» 35,87 »

Dans l'espoir d'obtenir par la méthode de Liebermann un produit plus acétylé, 1,0 gr. de chlorhydrate d'aconine a été chauffé avec 2 parties d'acétate de soude récemment fondu et 10 centimètres cubes d'anhydride acétique, au réfrigérant à reflux pendant 1 heure. Il se forme un peu de chlorure de sodium pendant le chauffage. L'excès d'anhydride acétique a été ensuite éliminé au bain-marie et le résidu jaunâtre, visqueux, a été dissous dans un peu d'eau. La solution a été additionnée d'éther, puis de carbonate de soude et agitée fortement, dans un entonnoir à décantation. On épuise avec de l'éther tant que ce dernier laisse un résidu. Les solutions éthérées, desséchées, sont évaporées à l'air libre. Il reste une masse peu colorée, ayant l'aspect de vernis, de laquelle se séparent quelques cristaux. En humectant avec de l'alcool, le produit se solidifie en majeure partie en un agrégat d'aiguilles. Les cristaux imbibés d'un peu d'huile ont été purifiés en les étendant sur de la porcelaine poreuse et les lavant avec un peu d'alcool. Après recristallisation dans l'alcool étendu, la substance fond à 231-232°. Rendement de 0,6 gr. environ. Le corps obtenu est identique à la tétracétylaconine. Le dosage de l'acide acétique combiné, effectué par la méthode indiquée ci-dessus, a fourni le résultat suivant :

Substance employée. 0,4000 gr. KOH N/10 Employée. 24 c. c. = 0,14366 d'acide acétique, soit 35,91 %.

La méthode d'acétylation de Liebermann qui fournit en général des dérivés plus acétylés que la méthode au chlorure d'acétylène, n'a donc rien donné de semblable dans le cas présent.

Si l'on traite la solution chlorhydrique de la base par du chlorure d'or, il se forme un précipité amorphe, peu soluble dans l'eau jaune clair, qui est du chloraurate de tétracétylaconine. Ce sel est facilement soluble dans l'alcool et l'acétone, mais ces solvants l'abandonnent par évaporation libre sous forme huileuse.

Le chloroplatinate de la base, qui n'a pu être obtenu cristallisé, est assez facilement soluble dans l'eau.

Action du chlorure de chloracétyle sur le chlorhydrate d'aconine

L'action du chlorure de chloracétyle sur l'aconine a été étudiée, principalement dans le but de déterminer par un dosage d'halogène dans le produit obtenu, d'une façon simple et exacte, le nombre des groupes hydroxyles qui peuvent être acétylés dans l'aconine. 1 gramme de chlorhydrate d'aconine a été abandonné pendant trois jours en tube scellé avec un notable excès du chlorure d'acide ; le contenu du tube incolore a été débarrassé de l'excès de chlorure de chloracétyle par chauffage au bain-marie et le résidu a été dissous dans l'eau. De la solution filtrée, le carbonate de soude précipite un produit blanc, amorphe qui a été essoré, lavé avec un peu d'eau, et séché sur une plaque poreuse. Ce corps est très facilement décomposable ; il s'altère même quand on le chauffe avec de l'alcool. On l'obtient en flocons amorphes dans l'éther de pétrole et benzène ou bien dans l'éther acétique et éther de pétrole. A l'air, ce corps, qui primitivement n'était pas soluble dans l'eau, se résout en une masse amorphe, huileuse qui se dissout dans l'eau en majeure partie. Il n'a pas été possible d'en faire l'analyse.

Triacétylaconitine

4 grammes d'aconitine ont été abandonnés avec 20 centimètres cubes de chlorure d'acétyle, pendant 3 jours, en tube scellé à la température ordinaire. Après l'ouverture du tube, le contenu a été chauffé dans une capsule au bain-marie jusqu'à disparition de l'odeur du chlorure d'acétyle. Le résidu visqueux, incolore, a été dissous dans l'eau ; la solution claire a été saturée par un faible excès de carbonate de soude et le précipité blanc amorphe obtenu a été réuni sur un filtre, essoré et lavé à l'eau. Après dessiccation, le nouveau produit a été recristallisé dans l'alcool jusqu'à ce qu'il ait un point de fusion constant. Rendement 3 grammes.

La base cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, blanches, fusibles à 207-208°. Elle est soluble dans l'alcool, le benzène, le chloroforme, l'éther acétique, insoluble dans l'éther, dans l'eau, l'éther de pétrole et la ligroïne.

Des eaux-mères évaporées à sec, ainsi que du résidu provenant de l'épuisement par le chloroforme des eaux de lavage obtenues dans la préparation du produit, on peut obtenir de nouvelles quantités de la base par traitement au chlorure d'acétyle.

En raison de la très faible différence qui existe dans la composition centésimale des deux corps possibles, la diacétyl ou la triacétylaconitine, l'analyse élémentaire ne peut indiquer si l'on a affaire à l'un ou à l'autre de ces composés ; aussi me suis-je limité au dosage de l'acide libéré. Ce dosage a été effectué de la même façon que pour la tétracétylaconine, mais en raison de la faible solubilité du produit, la saponification a été faite sous pression à 130°. Le dosage de l'acide acétique et acide benzoïque a fourni les résultats suivants :

Substance employée. 1. 0,4022 gr. 2. 0,4075 gr. 3. 0,4714 gr. KOH N/10 employée au dosage des acides

	1. 24,9 c. c.	2. 25,5 c. c.	3. 30,8 c. c.
Calculé pour la triacétylaconitine	1. 26,1 »	2. 26,5 »	3. 30,6 »
» diacétylaconitine	1. 22,1 »	2. 22,4 »	3. 25,9 »

J'ai aussi cherché dans un cas à séparer l'acide acétique de l'acide benzoïque. Le distillat a été agité plusieurs fois avec une grande quantité de ligroïne et la solution aqueuse a été ensuite titrée. La séparation n'est qu'imparfaite, car le résultat trouvé pour l'acide acétique est trop élevé :

Substance employée	0,3651 gr.	KOH N/10
Employée au dosage de l'acide acétique	19,7 c. c. = 0,11792 gr. = 32,30 %	
Calculée pour $C^{40}H^{53}AzO^{14}$	31,12 % d'acide acétique	
» $C^{40}H^{51}AzO^{14}$	31,20 »	

Le produit obtenu est donc la triacétylaconitine, ce que confirme encore l'analyse de son chloraurate. Celui-ci s'obtient en ajoutant goutte à goutte une solution chlorhydrique de la base à une solution de chlorure d'or en excès, sous forme d'un précipité jaune, amorphe, que l'on essore et qu'on lave avec le moins d'eau possible. Après dessiccation, il forme une poudre amorphe jaune serin facilement soluble dans l'alcool et dans l'acétone. On n'a pas pu l'obtenir cristallisé ; dans l'alcool et dans l'acétone, le corps se sépare par évaporation libre sous forme d'une masse amorphe, huileuse. Chauffé, sa couleur change à 125° et il suinte entre 140 et 145° en formant une masse foncée, sans point de fusion net.

La teneur en or a été déterminée sur deux produits provenant d'opérations différentes, et a fourni les résultats suivants pour la substance séchée jusqu'à poids constant dans le vide sur l'acide sulfurique et à la température ordinaire (Par dessiccation à 100°, la substance change de couleur en perdant de l'acide chlorhydrique et l'on ne peut obtenir un poids constant) :

Substance employée	0,3822 gr.	Trouvé	0,0671 Au	= 17,55 % Au
»	0,3132 »	»	0,0554 »	= 17,68 »

Calculé pour le chloraurate de triacétylaconitine	$C^{40}H^{53}AzO^{14}HAuCl^4$	17,74 % Au
» »	$C^{40}H^{51}AzO^{14}HAuCl^4$	17,76 »
» de diacétylaconitine	$C^{38}H^{51}AzO^{13}HAuCl^4$	18,44 »
» »	$C^{38}A^{49}AzO^{13}HAuCl^4$	18,47 »

Le chloroplatinate de la triacétylaconitine s'obtient, en traitant une solution assez concentrée du chlorhydrate par du chlorure de platine, sous forme d'un précipité amorphe, couleur chair, qui n'est pas très soluble dans l'eau, mais facilement soluble dans l'alcool et l'acétone. Par dessiccation dans le vide sur l'acide sulfurique, il perd de l'acide chlorhydrique même à la température ordinaire et fournit par suite à l'analyse une teneur trop forte en platine.

Tétraacétylpicraconitine

J'ai préparé de la façon suivante le bromhydrate de picraconitine nécessaire à la préparation de la tétracétylpicraconitine : 5 grammes d'aconitine sont chauffés avec 20 fois leur poids d'eau dans un autoclave, pendant 2 heures, sous une pression de 2 atmosphères. L'aconitine se dissout ainsi complètement. Le contenu de la capsule de porcelaine est traité par un peu plus que la quantité calculée d'acide chlorhydrique ; la solution est réduite à un faible volume. Après refroidissement elle est agitée une fois avec de l'éther pour enlever la faible quantité d'acide benzoïque formé, puis alcalinisée par du carbonate de soude et épuisée plusieurs fois avec de l'éther. Les solutions éthérées, qui renferment la picraconitine, sont réunies filtrées, et évaporées librement. La picraconitine reste sous forme d'un vernis peu coloré, insoluble dans l'eau, que l'on dissout dans l'acide bromhydrique étendu. Dans la solution concentrée, le sel cristallise en prismes incolores et durs, fusibles à 232° ; dans une deuxième opération on a obtenu le même point de fusion.

Le rendement est d'environ 4 grammes de bromhydrate.

Le résidu de l'extraction avec l'éther renferme encore un peu d'aconine que l'on peut séparer à l'état de chlorhydrate, 2,5 gr. du bromhydrate de picraconitine ainsi obtenu ont été abandonnés avec un notable excès de chlorure d'acétyle en tube scellé pendant quatre jours à la température ordinaire. On ne constate que peu de pression à l'ouverture du tube. Son contenu presque incolore a été débarrassé de l'excès de chlorure d'acétyle par un doux chauffage au bain-marie, puis dissous dans de l'eau. Par addition prudente d'une solution de carbonate de soude, la solution claire est rendue alcaline et le précipité blanc formé a été agité avec du chloroforme ; l'extraction avec du chloroforme a été répétée plusieurs fois. Les couches de chloroforme, qui renferment le dérivé acétylé, ont été séchées sur du sulfate de sodium, distillées pour enlever la majeure partie du chloroforme, puis abandonnées à elles-mêmes. Par évaporation, il reste une masse cristalline blanche que l'on fait cristalliser dans l'alcool. Beaux cristaux blancs, fusibles à 207-208° ; le point de fusion ne change pas après une nouvelle cristallisation dans l'alcool. Rendement 1,9 gr. de produit recristallisé.

La tétracétylpicraconitine présente dans ses propriétés et son aspect la plus grande ressemblance avec la triacétylaconitine. Si l'on fait recristalliser ensemble dans l'alcool des quantités égales de triacétylaconitine et de tétracétylpicraconitine, le mélange obtenu possède le même point de fusion 207-208° que chacun de ces deux corps à l'état pur. Ces deux composés sont donc identiques et non isomères, comme l'ont indiqué W.-R. Dunstan et F. Carr (1).

L'analyse a fourni les résultats suivants :

Substance employée	0,3000 gr.	Trouvé . . AgI 0,3609 gr. = 15,89 % méthoxyde
»	0,4328 »	KOH N/10 employée au dosage des acides mis en liberté 27,5 c. c.

Calculé pour $C^{40}H^{53}AzO^{14}$	16,08 % méthoxyde
» $C^{40}H^{51}AzO^{14}$	16,13 »
Quantité calculée de KOH N/10 correspondante	28,1 cent. cubes

(1) *Journ. chem. soc. London*, LXVII, 459-467.

Le dosage de l'acide acétique et acide benzoïque a été fait de la même façon que pour la triacétylaconitine.

Pour poursuivre la comparaison des deux composés, on a dissous 0,5 gr. de tétracétylpicraconitine dans une quantité suffisante d'acide chlorhydrique et on a versé goutte à goutte la solution dans un excès de chlorure d'or ; le précipité jaune formé est essoré et lavé avec un peu d'eau. Après dessiccation, le sel forme une poudre amorphe, jaune serin et non blanche, comme l'a indiqué Dunstan (*loc. cit.*), qui fond vers 140° peu nettement. Dans son aspect et dans ses propriétés il ressemble au chloraurate de triacétylaconitine qui fond peu nettement entre 140 et 145°. Dunstan (*loc. cit.*) indique pour son chloraurate incolore de triacétylaconitine le point de fusion 225°. On n'a pas pu obtenir un tel sel. Pour le dosage de l'or, le produit a été séché dans le vide sur l'acide sulfurique jusqu'à poids constant :

Substance employée . . . . 0,3542 gr. Trouvé . . . . 0,0638 Au = 18,01 °/₀ Au

Calculé pour $C^{40}H^{53}AzO^{14}H.\ AuCl^4$. . . . . 17,74 °/₀ Au
» $C^{40}H^{51}AzO^{14}H.\ AuCl^4$. . . . . 17,76 »

Action du brome sur l'aconine libre

On a dissous 2 grammes d'aconine dans 50 centimètres cubes de chloroforme et on a ajouté en petites fractions une solution à 5 °/₀ de brome dans du chloroforme (1). Il a fallu environ 14 grammes de la solution pour obtenir un excès notable de brome. Dès l'addition des premières gouttes le liquide se colore en rouge, ensuite se dépose sur les parois du vase une masse résineuse, jaunâtre, et la solution prend une coloration jaune orange en se troublant. On n'a pas observé de dégagement d'acide bromhydrique. Après un long repos le liquide se clarifie presque complètement et n'est que peu coloré. Les masses résineuses jaunes ont été dissoutes dans l'alcool et réunies au faible résidu fourni par l'évaporation du chloroforme. Dans cette solution étendue d'eau on a dirigé un courant d'hydrogène sulfuré qui la décolore en donnant un dépôt de soufre. La solution incolore filtrée a été réduite à un faible volume ; elle se colore alors faiblement en brun. Après un repos de plusieurs semaines le sirop commence à cristalliser et se solidifie peu à peu en un amas de cristaux que l'on a essorés, puis recristallisés dans l'eau. On obtient de petits cristaux durs et brillants qui ressemblent au bromhydrate d'aconine. Rendement 0,7 gr. — 0,8 gr.

L'analyse du sel encore impur montre la présence du bromhydrate d'aconine :

Substance employée . . 0,2636 gr. Perte par dessication à 100° dans le vide 0,0130 gr. = 4,93 °/₀ H^2O
» (desséchée) . . 0,2447 gr. Trouvé . . 0,0826 AgBr = 14,36 °/₀ Br

Calculé pour $C^{25}H^{41}AzO^9HBr$ + 1,5 aq. . . . . 4,45 °/₀ H^2O
» $C^{25}H^{39}AzO^9HBr$ + 1,5 aq. . . . . 4,46 »
» $C^{25}H^{41}AzO^9HBr$ . . . . 13,78 °/₀ Br
» $C^{25}H^{39}AzO^9HBr$ . . . . 13,83 »

Les eaux-mères de ce sel ont été transformées par le chlorure d'argent en chlorhydrate et évaporées à sec. Le résidu a pu être transformé par la méthode décrite pour la tétraacétylaconine en dérivé acétylé. Rendement 0,8 gr. Ce composé cristallise en aiguilles blanches fusibles à 231°, ne renfermant plus d'halogène. L'analyse a montré qu'il n'était autre chose que la tétraacétylaconine :

Substance employée. 0,3974 gr. KOH N/10. Employée pour le dosage de l'acide acétique mis en liberté. 24,3 c. c., soit 0,1454 d'acétique = 36,61 °/₀.

(Ces résultats un peu trop élevés sont dus à ce qu'on a employé pour la saponification de la lessive de potasse renfermant de l'acide carbonique.)

Action du sulfate de méthyle sur l'aconine

J'ai tout d'abord essayé de faire réagir le sulfate de méthyle sur l'aconine par la méthode de Schotten-Baumann. Dans ce but, j'ai dissous 2 grammes d'aconine dans un peu d'eau et j'ai ajouté 10 grammes d'une solution à 10 °/₀ de lessive de soude (une solution plus concentrée précipite la base en solution concentrée). La solution alcaline a été traitée par 8 grammes de sulfate de méthyle et abandonnée pendant 2 heures en agitant fréquemment. A ce moment la réaction alcaline a disparu et il reste un notable excès de sulfate de méthyle non utilisé. On a ajouté un peu de lessive de soude et agité de nouveau ; l'addition de lessive de soude est répétée jusqu'à ce que la solution reste alcaline et que le sulfate de méthyle ait complètement disparu. A la solution claire on ajoute alors une solution de carbonate de soude jusqu'à réaction fortement alcaline et on épuise avec du chloroforme douze fois. Le résidu obtenu par évaporation du chloroforme a été dissous dans l'eau, puis neutralisé par de l'acide chlorhydrique à 1 °/₀. Le sel obtenu par évaporation ne cristallise pas facilement ; il a été transformé en dérivé acétylé par la méthode décrite pour la tétraacétylaconine.

Le produit obtenu fondait à 231-232° ; l'analyse a confirmé que c'était de la tétraacétylaconine :

Substance employée . . 0,3722 gr. Acide acétique trouvé . . 0,13528 gr. = 35,35 °/₀

Calculé pour $C^{33}H^{49}AzO^{13}$ . . . . 36,05 °/₀ d'acide acétique
» $C^{33}H^{47}AzO^{13}$. . . . . 35,98 »

La méthylation ne réussissant pas de cette façon, 2 grammes d'aconine ont été dissous dans 20 centimètres cubes d'alcool méthylique absolu, puis additionnés d'une solution froide de 0,5 gr. de sodium

(1) Le chloroforme employé avait été agité plusieurs fois avec de l'eau, puis séché sur du sulfate de soude fraîchement calciné.

dans 10 centimètres cubes d'alcool méthylique, et de 2,8 gr. de sulfate de méthyle. Au bout de quelque temps se sépare peu à peu un faible précipité floconneux. Après un repos de plusieurs heures, le mélange a été évaporé librement dans une capsule. Il se forme alors des cristaux tabulaires composés d'un mélange de sulfate et de méthylsulfate de sodium, car après calcination sur une lame de platine, le résidu présente une forte réaction d'acide sulfurique. Le résidu de l'évaporation a été repris par l'eau, rendu alcalin et agité plusieurs fois avec du chloroforme.

Par évaporation de ce dernier on obtient une masse ayant l'aspect d'un vernis que l'on a neutralisée exactement par de l'acide chlorhydrique à 1 %.

La solution, traitée par un peu de noir animal, donne par évaporation de gros cristaux, fusibles à 175-176°, qui ne sont autre chose que du chlorhydrate d'aconine :

Substance employée . . . 0,5734 gr. Perte trouvé . . . 0,0361 gr. = 6,29 % H^2O

Dosage du chlore dans le sel séché à 100° dans le vide :

Substance employée . . . . 0,3106 gr. Trouvé . . . . 0,0838 AgCl = 6,67 % Cl

Dosage du méthyle dans le sel hydraté :

Substance employée . . 0,3118 gr. Trouvé . . 0,5028 gr. AgI = 21,31 % méthoxyde

Calculé pour $C^{25}H^{41}AzO^9HCl$ + 2 aq. .	6,30 % H^2O	21,70 % méthoxyde
» $C^{25}H^{39}AzO^9HCl$ + 2 aq. .	6,32 »	21,78 »
» $C^{25}H^{41}AzO^9HCl$	6,22 % Cl	
» $C^{25}H^{39}AzO^9HCl$	6,64 »	

Enfin on a encore étudié l'action directe du sulfate de méthyle sur l'aconine. 1 gramme d'aconine a été abandonné en tube scellé avec un excès de sulfate de méthyle, pendant 48 heures, à la température ordinaire, puis chauffé une demi-heure au B.-M. Le mélange prend une coloration brunâtre et une fluorescence vert foncé, due vraisemblablement à une décomposition profonde du corps. Le sulfate de méthyle en excès dans le produit de la réaction a été décomposé par une addition prudente de lessive de soude à 10 % ; le liquide a été ensuite épuisé complètement avec du chloroforme. La masse jaune brunâtre, obtenue par évaporation du solvant, a été transformée en chlorhydrate, mais celui-ci n'a pas cristallisé. On a essayé alors de le transformer en dérivé acétylé. Dans le produit obtenu on a aperçu une petite quantité de cristaux, mais sans réussir cependant à les isoler des impuretés résineuses qui les accompagnent.

Action de l'iodure de méthyle sur l'aconine

J'ai cherché de nombreuses façons à alkyler l'aconine à l'aide de l'iodure de méthyle. Tout d'abord 0,1 gr. d'aconine a été dissous dans 3 centimètres cubes de chloroforme et additionné d'un peu plus que la quantité calculée d'iodure de méthyle. Comme au bout de 12 heures de séjour dans un vase fermé, aucune réaction ne s'était produite, le mélange a été chauffé une demi-heure au B.-M. avec réfrigérant à reflux. Aucune réaction ne se produit encore, car après avoir chassé l'iodure de méthyle et le chloroforme on ne trouve, comme résidu, que de l'aconine.

Une solution de 1 gramme d'aconine dans 3 centimètres cubes d'alcool méthylique a été chauffée avec un grand excès d'iodure de méthyle en tube scellé pendant 3 heures à 100°. Par refroidissement le contenu du tube, faiblement jaunâtre, se sépare en deux couches, dont l'inférieure n'est que très peu colorée. Le contenu du tube, qui, à l'ouverture, ne manifeste qu'une faible pression, a été versé dans une capsule et lavé avec de l'alcool méthylique. Par évaporation de ce dernier dans l'obscurité on obtient une masse jaunâtre, à aspect de vernis, très soluble dans l'alcool (Les iodures des bases ammonium sont, en général, très difficilement solubles dans l'alcool). Comme le produit n'a pu être obtenu cristallisé, je l'ai transformé en chlorhydrate en agitation de la solution aqueuse avec du chlorure d'argent. Ce sel forme, par évaporation du solvant, un sirop faiblement jaunâtre qui ne cristallise pas même à la longue. Il a été séché dans le vide sur l'acide sulfurique et le résidu blanc, hygroscopique, a été transformé à la façon habituelle en dérivé acétylé. Le produit obtenu correspond par sa forme cristalline, son point de fusion, 231-232°, et l'analyse à la tétraacétylaconine :

Substance employée . . 0,32668 KOH N/10. Employée au dosage de l'acide acétique mis en liberté 19,8 c. c. = 36,26 % d'acide acétique

Calculé pour $C^{33}H^{49}AzO^{13}$. . . . . 35,98 % d'acide acétique
» $C^{33}H^{47}AzO^{13}$. . . . . 36,07 »

Il ne s'est donc formé que de l'iodhydrate d'aconine. Comme il était possible que la réaction se passât d'une autre façon en l'absence de solvant, j'ai chauffé 1 gramme d'aconine et 5 centimètres cubes d'iodure de méthyle en tube scellé pendant une heure à 100°. J'ai dissous l'aconine dans l'iodure de méthyle en chauffant, mais au bout d'une heure il s'était formé deux couches ; la supérieure, jaunâtre s'est solidifiée par refroidissement en une masse amorphe, à réaction alcaline, et formée d'aconine. Aussi ai-je chauffé un même mélange en tube scellé une heure à 120-130°. A l'ouverture du tube on ne constate que peu de pression ; en même temps qu'un liquide faiblement jaunâtre on obtient une masse résineuse brunâtre. L'iodure de méthyle a été chassé par évaporation et le résidu dissous dans l'eau. Cette solution avait une réaction acide et présentait en suspension quelques flocons provenant de périodures que l'on a décomposés par quelques bulles d'hydrogène sulfuré. Le résidu obtenu après filtration et évaporation n'a pas cristallisé et a été transformé en chlorhydrate par le chlorure d'argent. Celui-ci ne cristallise pas non plus même après plusieurs semaines ; par traitement au chlorure d'acétyle on a pu obtenir, à côté d'une masse poisseuse, une quantité importante de tétraacétylaconine fusible à 231°. On a fait cristalliser ensemble dans l'alcool parties égales de ce produit et de tétraacétylaconine pure ; le point de fusion n'a pas changé.

Méthylpicraconitine

Il était intéressant de savoir si l'aconitine chauffée avec de l'alcool méthylique à haute température subissait le même dédoublement qu'en présence de l'eau. 4 grammes d'aconitine ont été chauffés avec 30 centimètres cubes d'alcool méthylique en tube scellé à 120-130° pendant 2 heures. Le contenu du tube, peu coloré, a été débarrassé par évaporation de l'excès d'alcool méthylique et le résidu faiblement brunâtre, sentant l'éther benzoïque, a été repris par de l'eau avec quelques gouttes d'acide acétique. La solution trouble a été filtrée après un long repos, puis traitée par un faible excès de carbonate de soude. Le précipité formé a été agité avec de l'éther; le résidu laissé par évaporation de ce solvant a été dissous dans un peu d'éther absolu et additionné d'éther de pétrole. La masse cristalline obtenue (3 grammes) a été recristallisée jusqu'à point de fusion constant F = 210-211°.

Il n'est pas très facile d'obtenir de cette façon le corps cristallisé. Il vaut mieux employer la méthode suivante qui a seule permis dans le cas de l'éthylpicraconitine d'obtenir la base à l'état cristallisé.

La précipitation de la base de la solution acétique est effectuée en chauffant au bain-marie, additionnant de carbonate de soude en faible excès et chauffant le précipité formé dans le liquide encore quelque temps ; de cette façon, le produit prend directement une structure cristalline. La base brute lavée et séchée peut être cristallisée dans l'alcool méthylique.

La méthylpicraconitine cristallise dans le mélange éther-éther de pétrole en petites tables rectangulaires incolores, dans le mélange alcool méthylique eau, en prismes durs, brillants. Soluble dans l'éther, l'alcool, l'alcool méthylique, le chloroforme, l'éther acétique et le benzène, insoluble dans l'éther de pétrole et l'eau :

Analyse

Substance employée .	0,2308	Trouvé .	0,5415 CO^2	0,1615 H^2O	= 63,99 °/₀ C	7,83 °/₀ H
» .	0,2224	» .	0,5224 »	0,1560 »	= 64,09 »	7,84 »
» .	0,2110	» .	0,4960 »	0,1504 »	= 64,11 »	7,97 »
» .	0,2754	» .	0,5188 AgI		= 24,89 °/₀ méthoxyle	
» .	0,2774	» .	0,5236 »		= 24,94 » »	

Calculé pour $C^{33}H^{47}AzO^{10}$.	64,14 °/₀ C	7,67 °/₀ H	25,12 °/₀ méthoxyle
» $C^{33}H^{45}AzO^{10}$.	64,36 »	7,37 »	25,22 » »
» $C^{32}H^{45}AzO^{11}$.	62,00 »	7,32 »	25,04 » »

Sels de la méthylpicraconitine

Le chlorhydrate a été obtenu par neutralisation de la base libre par l'acide chlorhydrique. La solution réduite fournit par un long repos le composé cherché en petites tables rectangulaires brillantes. Il renferme trois molécules d'eau de cristallisation, qu'il ne perd pas à l'air, mais qu'il abandonne facilement par dessiccation dans le vide à 100°. Point de fusion du sel desséché, 190°, avec décomposition, peu net. Le sel a une saveur extraordinairement amère comme le bromhydrate :

Substance employée	0,3038	Trouvé perte. . . .	0,0228 = 7,50 °/₀ H^2O
»	0,5499	»	0,0417 = 7,58 »

Substance employée (desséchée) .	0,2717	Trouvé .	0,0594 AgCl		=	5,40 °/₀ Cl
» .	0,3251	» .	0,0720 »		=	5,48 »
» .	0,2350	» .	0,5200 CO^2	0,1630 H^2O	= 60,35 °/₀ C	7,76 °/₀ H

Calculé pour $C^{33}H^{47}AzO^{10}HCl$ + 3 aq			7,63 °/₀ H^2O
» $C^{33}H^{45}AzO^{10}HCl$ + »			7,65 »
» $C^{33}H^{47}AzO^{10}HCl$ . . .	60,57 °/₀ C	7,39 °/₀ H	5,42 °/₀ Cl
» $C^{33}H^{45}AzO^{10}HCl$ . . .	60,75 °/₀ »	7,11 »	5,43 »

Le bromhydrate s'obtient de même. Il cristallise dans l'eau en petites tables rectangulaires, isomorphes avec celles du chlorhydrate Ce sel renferme aussi trois molécules d'eau de cristallisation qu'il ne perd pas à l'air, mais par dessiccation à 100° dans le vide. Point de fusion du sel desséché : 188-189° avec décomposition, peu net :

Substance employée	0,5127	Trouvé perte. . . .	0,0366 = 7,13 °/₀ H^2O
»	0,5459	» . . .	0,0387 = 7,08 »

Substance employée (desséchée) .	0,4276	Trouvé .	0,1159 AgBr		= 11,53 °/₀ Br	
» .	0,2234	» .	0,4630 CO^2	0,1436 H^2O	= 56,52 » C	7,19 °/₀ H
» .	0,3310	» .	0,5546 AgI		= 22,14 » méthoxyle	
» .	0,2708	» .	0,4490 »		= 21,91 »	
» .	0,3230	» .	0,5404 »		= 22,11 »	

Calculé pour $C^{33}H^{47}AzO^{10}HBr$ + 3 aq	7,18 °/₀ H^2O			
» $C^{33}H^{47}AzO^{10}HBr$ + »	7,20 »			
» $C^{33}H^{45}AzO^{10}HBr$	56,71 °/₀ C	6,92 °/₀ H	11,45 °/₀ Br	22,21 °/₀ méthoxyle
» $C^{33}H^{45}AzO^{10}HBr$	56,87 »	6,65 »	11,49 »	22,27 »

Le chloraurate de la méthylpicraconitine, que l'on obtient en précipitant la solution chlorhydrique de la base par le chlorure d'or, est une poudre amorphe jaune clair, difficilement soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et l'acétone ; mais ces solvants ne l'abandonnent pas cristallisé.

Le chloroplatinate est assez soluble dans l'eau de sorte que l'on n'obtient aucun précipité quand on traite des solutions étendues de la base par le chlorure de platine.

Dédoublement de la méthylpicraconitine

Le dédoublement hydrolytique de la méthylpicraconitine est assez difficile à réaliser. Après plusieurs essais infructueux, où la majeure partie du produit fut retrouvée intacte, on a réussi à dédoubler la base de la façon suivante. 4 grammes de méthylpicraconitine ont été finement broyés avec un peu d'eau, puis additionnés de la quantité d'acide acétique nécessaire à la dissolution et chauffés avec 200 centimètres cubes d'eau, dans un récipient en porcelaine, pendant 20 heures à l'aide d'un autoclave à 6 ou 7 atmosphères. Après refroidissement, le produit fut traité par 40 centimètres cubes d'acide chlorhydrique normal et réduit à un volume convenable. Le liquide froid a été débarrassé de l'acide benzoïque par agitation avec de l'éther et le résidu a été traité, après le départ de l'éther dissous, et encore chaud, par une solution de carbonate de soude. Il s'est formé un faible précipité floconneux de méthylpicraconitine inaltérée qui a cristallisé après un séjour prolongé sur le bain-marie. On a filtré; le filtrat a été épuisé avec de l'éther. La solution alcaline est rendue faiblement acide, puis évaporée presque à sec. Le résidu a été broyé avec du sable pur et calciné; ce mélange, légèrement humecté a été additionné de carbonate de soude sec et la masse friable obtenue a été desséchée dans un dessiccateur à vide, puis épuisée par du chloroforme dans un appareil de Soxhlet. Après évaporation du chloroforme, il reste une masse rougeâtre, à aspect de vernis, presque entièrement soluble dans l'eau, en lui communiquant une réaction alcaline. La solution aqueuse de la base a été acidulée avec précaution par de l'acide chlorhydrique à 1 %, traitée par un peu de noir animal, puis amenée à l'état sirupeux. Au bout d'un certain temps, on obtient de petits cristaux brillants, rhomboédriques, fondant à 175°, avec formation d'écume. Rendement en sel cristallisé, 3 grammes. L'analyse montre que c'est du chlorhydrate d'aconine :

Substance employée. . .	0,5954	Trouvé perte.	0,0366 = 6,14 % H^2O
» (desséchée) . .	0,2460	» .	0,4340 AgI = 23,21 » méthoxyle
» » . .	0,2918	» .	0,5117 » = 23,16 » »
Calculé pour $C^{25}H^{41}AzO^9HCl$ + 2 aq.			6,30 % H^2O
» $C^{25}H^{39}AzO^9HCl$ + »			6,32 »
» $C^{25}H^{41}AzO^9HCl$.			6,62 » 23,16 % OCH^3
» $C^{25}H^{39}AzO^9HCl$.			6,64 » 23,25 »

Pour poursuivre l'identification, le restant du chlorhydrate d'aconine ainsi obtenu a été transformé en tétraacétylaconine avec son point de fusion de 231°. L'analyse confirme la présence de ce composé :

Substance employée. . . .	0,3294	Trouvé. . . . 0,4509 AgI = 18,09 % CH^3O
»	0,4262	KOH N/10 employée pour le dosage de l'acide
acétique formé.	25 c. c. 22 = 35,57 % d'acide acétique.	

Dans l'hydrolyse de la méthylpicraconitine il s'est donc séparé non seulement le reste benzoyle, mais encore le reste méthoxyle introduit à la place du reste acétyle.

Ethylpicraconitine

Cette base se forme comme la méthylpicraconitine. L'aconitine (4 grammes) a été chauffée avec dix fois son poids d'alcool absolu, pendant 4 heures, en tube scellé à 120-130°; après refroidissement, le contenu du tube, faiblement brunâtre, a été débarrassé à une douce chaleur de l'excès d'alcool, et le résidu brunâtre à odeur d'éther benzoïque a été dissous dans l'eau au moyen d'un peu d'acide acétique. On a laissé reposer quelque temps, puis après filtration de la solution un peu trouble on a traité par du carbonate de soude en faible excès. Le précipité formé a été essoré, lavé à l'eau et séché.

Il est difficile d'obtenir l'éthylpicraconitine à l'état cristallisé; on y réussit cependant de la façon suivante La base brute est dissoute dans de l'eau contenant un peu d'acide chlorhydrique, puis traitée par un peu de noir animal. Après filtration, la solution encore chaude est précipitée par le carbonate de soude, et le précipité formé est chauffé quelque temps encore avec le liquide. Dans ces conditions, il se rassemble et prend une structure cristalline. Le précipité est alors séparé, lavé et séché sur une plaque de porcelaine La base brute desséchée, encore jaunâtre, est dissoute dans l'éther et additionnée d'éther de pétrole jusqu'à ce qu'elle se précipite en partie. La partie précipitée entraîne la majeure partie des impuretés colorées; ce qui reste en solution se présente, après évaporation du solvant, sous forme d'un vernis incolore. Celui-ci est dissous dans de l'eau chlorhydrique et précipité de nouveau à chaud par du carbonate de soude. Le produit cristallin ainsi obtenu peut être mis à cristalliser dans l'alcool méthylique; il donne des cristaux incolores brillants, riches en facettes et fondant à 188°. Il est facilement soluble dans les dissolvants organiques ordinaires, insoluble dans l'éther de pétrole et l'eau :

Analyse

Substance employée .	0,2030	Trouvé .	0,4780 CO^2	0,1412 H^2O = 64,22 % C	7,96 % H
» .	0,2198	» .	0,5184 »	0,1573 » = 64,32 »	8,03 »
Calculé pour $C^{34}H^{49}AzO^{10}$.				64,62 % C	7,82 % H
» $C^{34}H^{47}AzO^{10}$.				64,81 »	7,52 »

Action du peroxyde d'hydrogène sur l'aconine

Après plusieurs essais qui n'ont fourni que des produits bruns, non cristallisables par suite de l'emploi d'une température plus élevée que la température ordinaire, j'ai opéré de la façon suivante : 1 gramme d'aconine a été dissous dans 10 centimètres cubes d'eau et additionné de 10 centimètres

cubes d'une solution d'eau oxygénée à 30 %. Il se produit aussitôt un dégagement gazeux qui se poursuit pendant plus d'une semaine. Le liquide a été évaporé à la température ordinaire sur de la chaux vive, car une dessiccation à une température plus élevée brunit et résinifie le résidu. On obtient ainsi un vernis incolore, à réaction alcaline, que l'on dissout dans un peu d'eau, qu'on traite par de l'acide chlorhydrique en faible excès et que l'on évapore de nouveau sur la chaux vive. Il reste un résidu incolore, visqueux, renfermant de petits cristaux. Par essorage sur de la porcelaine poreuse, on obtient une faible quantité d'un sel cristallin, blanc, fondant vers 165° peu nettement et en brunissant. Avec l'iodure de potassium il ne met pas d'iode en liberté; il ne produit pas de trouble dans un mélange limpide d'acide sulfureux et de chlorure de baryum, aussi ne renferme-t-il aucun oxyde. En raison de la faible quantité du sel, il n'a pas été possible de le faire recristalliser.

Pour voir si le produit de le réaction ne renferme pas encore de l'aconine inaltérée, les plaques poreuses employées à l'essorage ont été traitées par l'eau, la solution aqueuse a été évaporée sur de la chaux et le résidu visqueux séché sur l'acide sulfurique, dans le vide. La masse, fortement hygroscopique, ainsi obtenue, a été réunie à la faible quantité du produit cristallisé et traitée à la façon ordinaire par le chlorure d'acétyle. Elle a fourni 0,2 gr. de tétraacétylaconine qu'on a identifiée par le point de fusion 231-232°. Un mélange à parties égales de ce produit et de tétraacétylaconine pure possède le même point de fusion.

Oxydation de l'aconine par le permanganate

L'aconine se montre très résistante vis à-vis du permanganate de potasse en solution sulfurique. Lorsqu'on acidule par l'acide sulfurique une solution de 0,1 gr. d'aconine dans de l'eau et qu'on ajoute quelques gouttes d'une solution de permanganate N/100, la coloration rouge du liquide diminue visiblement au bout de 5 minutes et après 15 minutes elle a presque complètement disparu.

L'aconine se comporte tout autrement vis-à-vis du permanganate en solution alcaline; j'ai opéré de la façon suivante. Le sulfate d'aconine obtenu à partir de 2 grammes de chlorhydrate a été dissous dans l'eau et additionné d'eau de baryte jusqu'à réaction alcaline. Le filtrat a été traité peu à peu par une solution de permanganate de baryum à 2 %, en petites portions. Il se forme un précipité de MnO^2 et en même temps on perçoit une forte odeur d'acétaldéhyde. Après persistance de la coloration rouge pendant un temps assez long, on filtre le précipité formé de sulfate de baryte et bioxyde de manganèse, le résidu est traité par l'acide sulfureux pour décomposer le bioxyde de manganèse et le mélange constituant une bouillie claire est évaporé avec une goutte d'acide sulfurique concentré. Du mélange de sulfates de manganèse et de baryum par extraction avec l'éther on peut retirer une faible quantité d'acide oxalique que l'on a identifié par le point de fusion et la réaction avec le chlorure de calcium en solution acétique.

Dans le filtrat qui renferme le produit principal de la réaction, on précipite le baryum par l'acide sulfurique et on évapore. On obtient une masse amorphe, jaunâtre, présentant quelques petits cristaux. Ces derniers sont du sulfate de potassium, car le permanganate de baryum employé n'était pas exempt d'alcalis. Comme la majeure partie ne cristallise pas, on a transformé le tout par le chlorure de baryum en chlorhydrate. Ce dernier ne cristallisant pas non plus, on a essayé d'obtenir, à l'état pur, sous forme de dérivé acétylé, le produit de l'oxydation qui donnait encore les réactions des alcaloïdes. Le chlorhydrate a été alors abandonné avec un excès de chlorure d'acétyle pendant 24 heures en tube scellé, puis traité de la même façon que pour la tétraacétylaconine. Par évaporation de la solution éthérée du point de la réaction, il reste un corps faiblement jaunâtre, qui se dessèche en une masse dure, brillante et cassante. Malgré plusieurs essais, on n'a pas pu l'obtenir cristallisé; son sel d'or ne cristallise pas.

Oxydation de l'aconine par l'acide chromique

Après quelques essais préliminaires, des résultats satisfaisants ont été fournis par une méthode calquée sur celle que Merling a employée dans l'oxydation de la tropine. 2 grammes de chlorhydrate d'aconine ont été transformés en sulfate, celui-ci a été dissous dans 100 centimètres cubes, avec addition de 1,5 gr. d'acide sulfurique, puis traité par 1 gramme d'acide chromique. Le liquide, d'abord d'un beau jaune rouge, se colore au bain-marie peu à peu en vert, et l'on perçoit en même temps, bien que faiblement, une odeur cependant reconnaissable d'acétaldéhyde. Au bout d'une heure, l'oxydation est terminée et la solution vue par transparence en couche mince se montre colorée en vert pur. On l'étend alors fortement et l'on précipite totalement le chrome et l'acide sulfurique par de l'eau de baryte avec précaution. Le précipité formé de sulfate de baryte et d'hydrate de chrome a été essoré et lavé à l'eau bouillante. Le filtrat, faiblement alcalin, jaunâtre, a été de nouveau acidulé par l'acide sulfurique, parce que le liquide alcalin se colore trop fortement pendant l'évaporation, puis se réduit à un faible volume. Après refroidissement, la solution brune a été de nouveau alcalinisée par l'eau de baryte, pendant que se manifeste l'odeur caractéristique de la méthylamine; le précipité formé a été essoré, lavé et le filtrat alcalin brun a été agité quinze fois avec une assez grande quantité de chloroforme. Les solutions chloroformiques, réunies et séchées, abandonnent par évaporation une masse brune, soluble dans l'eau avec réaction alcaline. Cette masse qui renferme un mélange de deux bases au moins, a été désignée sous le nom de « produit d'oxydation I, la partie insoluble dans le chloroforme, qui se trouve dans le résidu aqueux, sous le nom de « produit d'oxydation II ».

La solution alcaline du produit d'oxydation I a été neutralisée par l'acide chlorhydrique, traitée par un peu de noir animal et évaporée. Le sirop brun obtenu abandonne de petites aiguilles très fines, difficilement solubles dans l'alcool absolu. La masse a été broyée avec de l'alcool absolu renfermant un peu d'éther et la partie insoluble, formée de fines aiguilles brunâtres, a été séparée par filtration, lavée avec de l'alcool-éther : produit d'oxydation I*a*.

La partie plus soluble dans l'alcool du produit d'oxydation I, que je désignerai sous le nom de pro-

duit d'oxydation I *b*, forme un sirop très facilement soluble dans l'eau, fortement coloré en brun, donnant les réactions des alcaloïdes ; à la longue, il abandonne aussi de petits cristaux, cependant on n'a pas réussi jusqu'à présent, en raison de la grande solubilité de ce sel, à l'isoler à l'état pur. Il faut espérer que des recherches ultérieures permettront d'élucider la nature de ce corps.

Le résidu de l'épuisement par le chloroforme (produit d'oxydation II) a été acidulé faiblement et avec précaution par l'acide sulfurique, séparé par filtration du sulfate de baryte formé et réduit à un faible volume par évaporation à une douce chaleur. Ce résidu qui donne encore les réactions des alcaloïdes n'abandonne à l'éther ou au chloroforme que très peu de chose. Par dissolution dans l'alcool et addition d'éther on réussit aussi à le diviser en deux parties, l'une produit d'oxydation II *a* insoluble dans ce solvant, l'autre, produit d'oxydation II *b*, au contraire soluble.

Je m'occupe encore de l'étude de ces produits.

Produit d'oxydation I *a*.

Le produit d'oxydation I *a*, obtenu comme il est indiqué au paragraphe précédent, sous forme de chlorhydrate, correspond à 5 $^0/_0$ du chlorhydrate d'aconine mis en œuvre. Par dissolution dans la quantité d'eau nécessaire, traitement avec plusieurs volumes d'alcool absolu et addition d'éther au mélange limpide, on a pu obtenir le sel en fines aiguilles blanches fusibles à 213-220°. Après dessiccation à 100° dans le vide il fond à 220° en bouillonnant. Le sel est facilement soluble dans l'eau, difficilement dans l'alcool absolu. Il renferme trois molécules d'eau de cristallisation qu'il perd facilement à 100° dans le vide :

Substance employée	0,4496	Perte trouvé	0,0454 = 10,09 $^0/_0$ H^2O
»	0,5726	»	0,0582 = 10,16 »
»	0,5188	»	0,0526 = 10,13 »

Calculé pour $C^{24}H^{37}AzO^8HCl + 3$ aq. . . . . 9,69 $^0/_0$ H^2O
» $C^{24}H^{35}AzO^8HCl + 3$ aq. . . . . 9,73 »

Substance employée (desséchée) . . .	0,2752	Trouvé . . .	0,0788 AgCl = 7,08 $^0/_0$ Cl
» . . .	0,2216	» . . .	0,0634 » = 7,07 »
» . . .	0,1822	» . . .	0,3822 CO^2 0,1248 H^2O = 57,21 $^0/_0$ C 7,66 $^0/_0$ H
» . . .	0,1994	Trouvé . . .	0.4204 CO^2 0,1328 H^2O = 57,50 $^0/_0$ C 7,45 $^0/_0$ H
» . . .	0,2100	Trouvé . . .	0,4430 CO^2 0,1436 H^2O = 57,52 $^0/_0$ C 7,65 $^0/_0$ H

Le dosage du méthoxyle par la méthode de Teisel a montré que ce composé renferme trois groupes méthoxyles:

Substance employée (desséchée) . . 0,2548 Trouvé . . 0,3506 AgI = 18,18 $^0/_0$ CH^3O

Par la méthode de Herzig et M. Meyer on voit qu'outre les trois groupes méthoxyles il y a encore le groupe méthyle uni à l'azote de l'aconine :

Substance employée. 0,2304 Trouvé. 0,3160 AgI = 18,12 $^0/_0$ CH^3O et trouvé 0,0616 AgI = 1,71 $^0/_0$ de néthyle uni à l'azote

Bien que ce dernier dosage ne donne pas tout à fait les deux tiers de la quantité calculée de méthylimide, il fournit au moins la preuve certaine d'un groupe méthylimide dans ce produit d'oxydation :

Calculé pour $C^{24}H^{37}AzO^8HCl$ . . . . 57,17 $^0/_0$ C 7,60 $^0/_0$ H 7,04 $^0/_0$ Cl 18,47 $^0/_0$ CH^3O
2,98 $^0/_0$ N-néthyle
» $C^{24}H^{35}AzO^8HCl$ . . . . 57,40 $^0/_0$ C 7,23 $^0/_0$ H 7,06 $^0/_0$ Cl 18,55 $^0/_0$ CH^3O
2,99 $^0/_0$ Az. CH^3.

Le composé forme avec le chlorure d'or un sel double facilement soluble.

La base libre que l'on obtient par l'action des alcalis sur le chlorhydrate et épuisement avec du chloroforme, se présente comme un vernis incolore, soluble dans l'eau, n'ayant pas encore pu être amené à l'état cristallisé.

Des recherches pour établir la constitution de ce produit d'oxydation, n'ont pu être encore effectuées en raison de la difficulté de le préparer. Seule l'action du permanganate a été étudiée. Environ 0,05 gr. de produit ont été transformés en sulfate à l'aide du sulfate d'argent, l'argent en excès a été enlevé par l'hydrogène sulfuré, ce dernier a été ensuite complètement chassé et l'on a évaporé, après addition de quelques gouttes d'acide sulfurique, jusqu'à quelques centimètres cubes. La solution ainsi obtenue montre vis-à-vis du permanganate en solution étendue une action réductrice énergique ; aussi faut-il admettre dans les nouvelles bases des doubles liaisons selon l'opinion de A. v. Baeyer.

Ce travail a été fait en 1904 et 1905 à l'Institut de Pharmacie et de Chimie de l'Université de Marbourg. C'est pour moi un devoir agréable d'adresser ici mes remerciements à son Directeur, M. le Professeur E. Schmidt pour les conseils et la sollicitude qu'il m'a prodigués durant cette période.

La séparation de la brucine et de la strychnine. Influence de l'acide nitreux sur l'oxydation par l'acide nitrique

Par MM. W.-C. Reynolds et R. Suteliffe.

(*Journal of the Society of Chemical Industry*, vol. XXV, p. 512.)

Lorsque, dans des conditions déterminées, l'acide nitrique agit sur un mélange de brucine et de strychnine, la brucine se décompose en produits non basiques, fortement colorés, tandis que la strychnine n'est presque pas attaquée, faits qui peuvent être mis à profit pour doser ces deux alcaloïdes. Le procédé est plus exact et moins long que les procédés anciens, tel que le procédé au ferrocyanure qu'il a, du reste, rapidement déplacé.

C'est Keller [1] qui, le premier, avait recommandé l'emploi de l'acide nitrique à la séparation de la brucine d'avec la strychnine Sa méthode consistait à ajouter à une solution de 0,2-0,4 gr. de mélange alcaloïdique dans 10 centimètres cubes d'acide sulfurique, 1 centimètre cube d'acide nitrique concentré (D. 1,42), à abandonner au repos pendant une heure et demie, à rendre le liquide ammoniacal, à l'agiter avec une quantité pesée d'un mélange de chloroforme et d'éther, et à distiller ensuite une quantité pesée de ce mélange.

Ce procédé a été étudié, en 1899, par Stœder [2] qui le perfectionna en remplaçant le mélange éthéro-chloroformique par le chloroforme, et l'ammoniaque par la soude et en ajoutant 1,5 c. c. d'un mélange composé de volumes égaux d'eau et d'acide nitrique concentré (D. 1,42) au lieu de 1 centimètre cube d'acide nitrique concentré (D. 1,42).

Gordin [3], à son tour, modifie les proportions. Il dissout 0,2-0,4 de mélange alcaloïdique dans 15 centimètres cubes d'acide sulfurique à 3 %, ajoute 3 centimètres cubes d'un mélange à volumes égaux d'eau et d'acide nitrique concentré (D. 1,42) et abandonne au repos pendant 10 minutes seulement. Cette dernière méthode a été admise dans l'édition 1905 de la Pharmacopée des Etats-Unis.

On voit ainsi qu'il n'y a point concordance dans les méthodes de séparations des deux alcaloïdes en question et c'est pourquoi nous nous sommes proposé d'étudier les différentes modifications recommandées et d'en décrire quelques autres que nos recherches nous ont suggérées. Deux réactions se manifestent simultanément : en premier lieu, une oxydation très rapide de la brucine et une oxydation beaucoup plus lente de la strychnine, et la réaction pourrait être arrêtée aussitôt que la première oxydation est complète.

Dès lors, nous avons essayé de résoudre les questions suivantes :

1° Le degré d'oxydation de la brucine par l'acide nitrique dilué ;

2° Le degré d'oxydation de la strychnine par ce même acide ;

3° L'influence de la température, en variant la durée et la concentration de l'acide nitrique.

Nos essais ont été faits avec les produits suivants :

Brucine pure (déshydratée), point de fusion, 178° ; strychnine pure, point de fusion, 269° ; mélanges des deux alcaloïdes dans des proportions connues, aussi bien les alcaloïdes totaux obtenus de la noix vomique, que les préparations galéniques. La strychnine a été récupérée en distillant le chloroforme dans un petit ballon taré, ajoutant quelques centimètres cubes d'alcool et faisant passer dans le ballon un faible courant d'air. L'alcaloïde recouvrait une grande partie du ballon sous forme d'un dépôt cristallin dont le poids devenait rapidement constant, il a été finalement dissous dans une petite quantité d'acide nitrique dilué et examiné, au point de vue de la présence de brucine.

Le tableau suivant rend compte d'un certain nombre d'essais caractéristiques :

Les sept premiers essais, faits avec la brucine pure, prouvent qu'en employant 7 % d'acide nitrique, la décomposition de la brucine est complète en 10 minutes. Un repos de 90 minutes, recommandé par Keller, n'est nullement nécessaire, bien plus, il y a perte de quelques unités pour cent de strychnine. Lorsqu'on prend moins de 7 % d'acide nitrique (essais 1, 6, 25 et 26), le degré d'oxydation diminue rapidement et il faut bien plus de temps pour avoir une décomposition complète. Dans les essais 8, 28, faits avec la strychnine et des mélanges de strychnine et de brucine, le degré d'oxydation de la première peut être approximativement déterminé. Dans l'essai 17, avec 9 % d'acide nitrique, 0,008 gr. de strychnine ont disparu, en apparence, dans l'espace de 3 heures, mais si nous ajoutons 0,003 gr., poids moyen du résidu, lorsqu'on part de 0,15 gr. de brucine, nous voyons que 0,011 gr. de strychnine ont été oxydés en 3 heures, soit 2,5 % par heure, à 18°. De même, l'essai 18 prouve que le degré d'oxydation est de 2 % à 18°. Avec 9 % d'acide nitrique, Howard [4] a trouvé, dans un essai, que 9,9 % disparaissent en 3 heures et demie, soit 2.76 % par heure, à 21°, et, dans un autre essai, il a constaté la disparition de 19,3 % en 17 heures, c'est-à-dire de 1,14 % par heure, à 21°.

Ces résultats montrent que la perte en strychnine par oxydation avec l'acide nitrique dilué en 10 minutes est négligeable à des températures supérieures à 250°, même si l'acide nitrique s'élève à 15 %. Mais lorsque la durée est poussée jusqu'à 1 heure ou davantage, la perte devient sensible, notamment en été. Pour obvier à cet inconvénient du procédé de Keller, Howard propose de faire l'opération en 1 heure et demie, et cela dans l'eau glacée, mais puisque la réaction est complète en 10 minutes à la température ordinaire, il est évidemment plus commode d'opérer de cette dernière manière.

---

(1) *Zeit. Œsterr. Apoth. Ver.*, **1893**, 542.
(2) *Ned. Tyaschr. Pharm.*, 11, 1.
(3) *Arch. Pharm.*, **1902**, 240, 641.
(4) *Analyst*, **1905**, 30, 262.

Nos	Brucine (grammes)	Strychnine [1] (grammes)	Acide nitrique par 100 c. c. (grammes)	Durée minutes	Température [2]	Résidu (grammes)	Observations
1	0,15	—	6,5	10	—	0,014	Présence de brucine dans le résidu
2	0,15	—	6,5	60	—	0,001	
3	0,15	—	9,0	90	—	0,002	
4	0,15	—	9,0	10	—	0,003	
5	0,15	—	8,3	10	—	0,003	
6	0,15	—	5,0	10	—	0,095	Présence de brucine dans le résidu
7	0,15	—	7,0	10	—	0,003	
8	—	—	6,2	60	—	0,151	
9	—	0,15	7,0	10	—	0,150	
10	—	0,15	8,3	10	—	0,149	
11	—	0,15	8,3	10	—	0,150	
12	—	0,15	8,3	10	—	0,151	
13	—	0,15	8,3	60	—	0,146	
14	—	0,15	9,0	90	—	0,146	
15	—	0,15	8,3	10	30°	0,146	
16	—	0,15	9,0	90	30°	0,136	
17	0,15	0,15	9,0	180	18°	0,142	
18	0,15	0,15	8,3	180	18°	0,144	
19	0,15	0,15	8,3	10	—	0,151	
20	0,15	0,15	8,3	10	—	0,151	
21	0,15	0,15	8,3	10	30°	0,146	
22	0,20	0,10	8,3	10	—	0,100	
23	0,15	0,15	9,0	90	—	0,147	
24	0,15	0,15	15,0	10	—	0,151	
25	0,15	0,15	5,0	10	—	0,165	Présence de brucine dans le résidu
26	0,15	0,15	5,0	10	—	0,168	

Les essais 15, 16 et 21 ont été faits dans le but de voir jusqu'à quel point l'oxydation de la strychnine augmente avec l'élévation de température et ils montrent que cette augmentation est considérable. Avec 9 % d'acide, suivant Keller, l'oxydation monte de 2,5 % par heure, à 18°, à 6,2 % par heure, à 30°.

Les alcaloïdes mélangés provenant de préparations de noix vomique et obtenus par un procédé à décrire plus loin ont été séparés par oxydation avec l'acide nitrique de concentration variable. Dans les cas examinés par nous, la strychnine intervenait pour 33-54 % dans le mélange alcaloïdique. C'est ainsi, par exemple, que 10 centimètres cubes d'un extrait fluide ont donné 0,343 gr. d'alcaloïdes totaux. Ceux-ci, traités par le procédé de Gordin, ont fourni 0,141 gr. de strychnine, après 10 minutes, ce qui montre que la strychnine constitue 41,2 % des alcaloïdes totaux. 10 centimètres cubes du même extrait, traités, pendant 1 heure et demie, par le procédé de Keller, ont donné 0,138 gr. de strychnine, soit 40,25 %.

Pour obtenir le mélange alcaloïdique, nous nous sommes arrêtés au mode opératoire suivant : 10 centimètres cubes d'extrait fluide, 50 centimètres cubes de teinture (tous deux préalablement débarrassés d'alcool par évaporation) ou 3 grammes d'extrait sont traités par une quantité d'eau suffisante pour obtenir un liquide sirupeux, opaque. On transvase celui ci dans un petit entonnoir séparateur et on rince le récipient avec quelques gouttes d'eau, 2-3 volumes de chloroforme, on ajoute environ 1 gramme de carbonate de sodium en poudre et on agite bien le mélange. Lorsqu'on ajoute une solution de carbonate de sodium ou bien lorsqu'on traite par une trop grande quantité d'eau, il y a précipitation de matières résineuses et formation d'une émulsion désagréable. On élimine le chloroforme et le résidu est soumis, à deux reprises différentes, à une quantité plus grande de chloroforme. On ajoute ensuite quelques centimètres cubes d'eau, on déplace la majeure partie du chloroforme par distillation et on l'agite, à trois reprises différentes, avec de l'acide sulfurique dilué. Les alcaloïdes sont, de nouveau, agités avec du chloroforme ; après avoir rendu la solution alcaline, le chloroforme est chassé par distillation et les alcaloïdes mélangés sont pesés. Lorsqu'on n'a en vue que la strychnine, les alcaloïdes peuvent être agités, après la première action du chloroforme concentré, avec une quantité connue d'acide sulfurique à 3 % et traités d'emblée par l'acide nitrique. Nous employons un total de 33 centimètres cubes et 3 centimètres cubes d'acide nitrique concentré (D. 1,42). Dans les procédés de Keller et de Stœder, la quantité d'acide dilué (10 centimètres cubes) est trop faible pour mener à bonne fin cette opération.

Nous croyons devoir appeler l'attention sur les points suivants, qui ne semblent pas avoir été suffisamment mis en lumière, mais qui sont essentiels, lorsqu'il s'agit d'obtenir des résultats exacts.

Une partie du produit résultant de l'action de l'acide nitrique sur la brucine est de nature très faiblement acide ou phénolique et les propriétés et les quantités de l'alcali qu'on ajoute pour rendre la solution alcaline, avant de la traiter par le chloroforme, doivent être choisies en conséquence. Il est nécessaire d'employer un excès de soude ou de potasse caustique, ce qui a été fait par Stœder et par Gordin. Lorsqu'on prend du carbonate de sodium, une grande partie des produits de décomposition passent dans le chloroforme. C'est ainsi que, dans un essai, 0,3 gr. de brucine ont abandonné au chloroforme, après complète oxydation par l'acide nitrique, 0,170 gr., en présence d'un léger excès de carbonate de

(1) Pour dissoudre 0,1 0,3 gr. de strychnine dans 10-15 centimètres cubes H^2SO^4 dil., le mélange doit-être chauffé et il se sépare des cristaux de sulfate de strychnine par le refroidissement. L'acide nitrique a été ajouté à la solution tenant en suspension ces cristaux.

(2) Sauf les cas indiqués, les essais ont été faites à des températures variant entre 14 et 20° C.

sodium ; dans un autre cas, 0,2 gr. de brucine ont abandonné 0,091 gr., et, dans un troisième, avec un fort excès de carbonate de sodium, des 0,3 gr. employés, 0,073 gr. ont passé dans le chloroforme.

Avec un excès d'ammoniaque, l'erreur est moindre, comme le montrent les exemples suivants. Après oxydation, 0,15 gr. de brucine, ont abandonné au chloroforme dans un essai, 0,055 gr., dans un autre, 0,045 gr., avec un faible excès d'ammoniaque. Avec un grand excès d'ammoniaque, 0,2 gr. de brucine ont respectivement abandonné 0,044 et 0,015 gr.

Ces résidus étaient toujours colorés et presqu'entièrement solubles dans une solution diluée de soude ; ils étaient exempts de brucine.

Lorsqu'on emploie un excès de soude pour alcaliniser la solution, les produits d'oxydation sont presqu'entièrement retenus par la solution aqueuse. La moyenne de six essais avec 0,15 gr. de brucine a été de 0,003 gr. absorbés par le chloroforme.

En traitant des solutions contenant de la brucine par l'acide nitrique dilué, nous avons souvent constaté qu'aucune réaction ne se manifeste et la solution est parfois restée incolore pendant une heure. Nous avons trouvé que ce fait est dû à la présence ou à l'absence d'acide nitreux dans l'échantillon d'acide nitrique employé. Nous avons trouvé que l'acide nitrique exempt d'acide nitreux n'exerce aucune action oxydante sur la brucine. Cette particularité a été observée déjà par Pichard (1), dont les recherches semblent avoir échappé aux autres auteurs.

Pichard a constaté que des mélanges de brucine et de nitrate de potassium, traités par l'acide chlorhydrique dilué, restent incolores, tandis que, en remplaçant le nitrate de potassium par le nitrite, la coloration rouge caractéristique se manifeste, et il a proposé la réaction pour déceler de petites quantités de nitrites. Néanmoins, il est douteux, croyons-nous, que l'oxydation de la brucine, qui est attaquée par l'acide nitreux, puisse se faire en absence d'acide nitrique.

A des températures supérieures à 0°, les solutions d'acide nitreux se décomposent suivant l'équation :

$$3\,HAzO^2 = HAzO^3 + H^2O + 2\,AzO$$

Il en résulte que les matières employées par Pichard contenaient de l'acide nitrique. Nous avons étudié l'action, à différentes températures, de l'acide sulfurique dilué sur la brucine, mélangée avec plusieurs fois son poids de nitrite de sodium. A 0°, la solution acquiert une coloration orangée pâle, tandis qu'à 20°, la décomposition de la brucine ne se fait que lentement. Ainsi, 0,15 gr. de brucine et 1,1 gr. de nitrite de sodium, dissous dans 30 centimètres cubes d'acide sulfurique à 5 %, donnent, après 30 minutes, 0,142 de brucine et le même essai, fait avec 60 centimètres cubes d'acide, donne des résultats identiques. D'un autre côté, l'addition de très petites quantités de nitrites à de l'acide nitrique dilué suffit pour déterminer l'oxydation de la brucine. Ainsi, 0,5 c. c. d'une solution de nitrite de sodium à 1 ‰ suffisent à amorcer tout d'un coup un essai resté incolore jusqu'alors et à oxyder complètement la brucine en 10 minutes.

Des essais ont été faits avec de l'acide nitrique plus concentré pour voir s'il agit sur la brucine, après qu'il eut été débarrassé d'acide nitreux. Un traitement préliminaire avec de petites quantités d'urée nous a permis d'obtenir un acide contenant 20 % $HAzO^3$. Cet acide n'exerçait aucune action sur la brucine, mais avec un acide plus fort, la réaction se manifestait plus ou moins rapidement, la décomposition n'ayant été retardée que pendant quelques secondes.

Récemment, Silberrad (2) a attiré l'attention sur la difficulté d'éliminer des traces d'acide nitreux de solutions fortes d'acide nitrique, et nous sommes d'avis qu'en présence de faibles traces, l'urée même reste sans action. Nous avons constaté qu'en traitant l'acide nitrique par de petites quantités de peroxyde de baryum ou de sodium, on peut obtenir une solution contenant 50 grammes $HAzO^3$ par 100 centimètres cubes. Solution qui est sans action sur la brucine, après un repos de plusieurs heures. Nous n'avons cependant pas pu obtenir un acide de 1,42 de densité qui serait sans action (3). L'acide pur du commerce de 1,42 a toujours, dans nos essais, déterminé l'oxydation de la brucine, la réaction commençant au moment même du contact des deux liquides. D'autres agents oxydants, tels que l'acide chromique, le permanganate de potassium et le persulfate d'ammonium étaient sans effet.

L'urée agit très énergiquement lorsque le mélange est chauffé, tandis que le peroxyde agit le plus efficacement à la température ordinaire. Le dosage volumétrique avec le permanganate, tel que le recommande Silberrad, n'est pas suffisamment exact pour évaluer des quantités aussi faibles que celles qui résistent à l'action de l'urée ; la brucine constitue un essai plus sensible. Nous croyons pouvoir dire que l'acide purifié de cette manière contient des traces de quelque substance — de peroxyde d'hydrogène vraisemblablement — qui réduit le permanganate.

La coloration rouge orangé intense produite par l'action de l'acide nitrique sur la morphine, a été généralement employée à la recherche de cet alcaloïde. Celui-ci donne cependant une solution incolore avec notre acide à 50 % spécialement purifié. Il n'est pas douteux que l'acide nitreux joue un rôle dans bien d'autres oxydation par l'acide nitrique (4). Nous n'essayerons pas d'expliquer le phénomène, mais il rappelle la manière de se comporter de la trace de vapeur d'eau nécessaire de provoquer la combinaison de certains gaz, comme, par exemple, celle de l'hydrogène et de l'oxygène par l'étincelle électrique.

De tout ce qui précède, nous croyons donc pouvoir tirer les conclusions suivantes. Le procédé de Stœder, de même que celui de Gordin donnent des résultats un peu meilleurs que le procédé de Keller. C'est au procédé de Gordin, comme le plus rapide, qu'il faut donner la préférence. Le procédé à l'acide nitrique peut donner des résultats exacts, à condition qu'on observe les précautions suivantes :

1° Pour une quantité totale d'alcaloïdes s'élevant à 0,4 gr., il faut que le réactif renferme au moins 7 % d'acide nitrique réel ($HAzO^3$) ; 2° La réaction doit être arrêtée après 10 minutes, la brucine étant entièrement oxydée ; 3° La température ne doit pas dépasser 25° C. ; 4° Il faut employer un excès de soude ou de potasse caustique pour mettre en liberté la strychnine, mais jamais du carbonate de sodium ou de l'ammoniaque ; 5° L'acide nitrique doit être ajouté sous forme d'acide de 1,42 de densité, sinon, il sera nécessaire d'ajouter une trace d'un nitrite pour amorcer la réaction.

---

(1) *Comptes rend.*, **1896**, 560. — (2) *Journ. Soc. Chem. Ind*, **1906**, 156. — (3) Cf. Berthelot. — *Comptes rend.*, **1898**, 127, 143 160. — (4) Cf. Ray. — *J. C. S.*, **1905**, 171.

VARIA

Sur la détermination du pétrole, des distillats de pétrole et de la benzine dans l'essence de térébenthine, l'huile de pin et les succédanés de l'essence de térébenthine.

Par **M. R. Böhme**.

(*Chemiker Zeitung*, p. 633, XXX.)

Ayant eu l'occasion d'analyser un grand nombre d'échantillons d'essences de térébenthine, d'huiles de pin et de substituts de l'essence de térébenthine, je me suis tout d'abord servi, pour déterminer la teneur en pétrole et en benzine, de la méthode indiquée par Herzfeld (*Zeitschr. öffentl. Ch.*, **1903**, 454), qui est basée sur la polymérisation par l'acide sulfurique de l'essence de térébenthine et de l'huile de pin. Les procédés de Burton (*Chem. Zentralblatt*, **1890**, I, 882), de Allen (*Ibid.*, **1890**, II, 125), de Armstrong (*Journ. soc. Chem. ind.*, **1882**), de Mac Candless (*Journ. amer. Chem. soc.*, XXVI, 981), de M. Vèzes (*Bull. soc. Chim.*, XXIX, 896) et d'autres sont ou bien moins commodes et d'exécution moins simple, ou bien ne permettent soit qu'une recherche qualitative, soit qu'une approximation grossière des distillats de pétrole, etc. La méthode de Herzfeld consiste à traiter le produit à étudier par 30 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, à vider le mélange dans une burette, à laver le premier récipient avec 10 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, à enlever l'acide après 12 heures environ de repos, puis à traiter le produit restant, dans la burette par 3 à 4 centimètres cubes d'acide sulfurique fumant. On laisse déposer 3 à 5 heures, puis on lit la quantité d'huiles et d'hydrocarbures non entrés en solution. Herzfeld lui-même a reconnu l'inconvénient que présente la durée de son procédé. En outre, pour chaque essai double, il faut immobiliser, pendant 20 heures, deux appareils de Herzfeld ou deux burettes à robinet.

J'ai tout d'abord essayé d'activer la détermination par un traitement direct à l'acide sulfurique fumant. Mais on trouve des résultats beaucoup trop faibles, non seulement en présence de benzine, comme Herzfeld l'a déjà montré, mais encore en présence des distillats de pétrole. Du reste, les benzines commerciales sont déjà fortement attaquées par traitement avec un grand excès d'acide sulfurique concentré *a fortiori* par l'acide fumant. C'est ainsi qu'en traitant 10 centimètres cubes de diverses sortes de benzine et de pétrole par 40 centimètres cubes d'acide sulfurique de densité 1,84, puis par 4 centimètres cubes d'acide fumant on n'obtient qu'un résidu insoluble de 9 et de 8,40 c. c. Par conséquent, dans un mélange de 90 centimètres cubes de benzine et de 10 centimètres cubes d'essence de térébenthine américaine on ne trouverait que 78 % de benzine au lieu de 90 %.

Quand on emploie un mélange de 5 centimètres cubes d'acide fumant et de 15 centimètres cubes d'acide concentré pour 10 centimètres cubes de pétrole ou de benzine, l'attaque se produit encore, mais elle est beaucoup plus faible, le résidu insoluble est de 9,30 à 9,60 c. c. En employant 10 ou 20 centimètres cubes d'acide concentré, le résidu atteint 9,80 c. c.

D'après mes expériences, on ne peut procéder, avec les essences renfermant plus de 50 % de distillats de pétrole, comme avec celles qui n'en renferment que 10 à 30 %. La plus forte quantité d'acide nécessaire à la polymérisation de l'essence dans le second cas agit, dans le premier, sur le pétrole même et l'on est ainsi conduit à des résultats inexacts. On comprendra facilement que cette attaque ait lieu si l'on sait que la benzine commerciale renferme souvent 5 % d'hydrocarbures aromatiques et aliphatiques non saturés.

J'ai déterminé comment il faut procéder pour obtenir le plus rapidement possible les résultats les plus exacts possible par des essais sur un grand nombre de mélanges d'essence de térébenthine pure avec des pétroles et des benzines de provenances diverses. Une partie de ces expériences est condensée dans le tableau ci-joint.

Pour effectuer ces analyses, il faut avoir : un « mélange acide » de 1 volume d'acide sulfurique fumant avec 3 volumes d'acide concentré ; de l'acide sulfurique concentré de densité 1,84 ; une burette ou une pipette de 10 centimètres cubes ; un petit ballon de 40 centimètres cubes de capacité environ, de forme analogue à celle des ballons jaugés, et dont le col, de 10 centimètres cubes de capacité est divisé en 1/5 de centimètres cubes. La maison Otto Pressler, à Leipzig, fournit ces ballons.

Dans 20 centimètres cubes de mélange acide contenu dans le ballon, on laisse tomber lentement, avec une pipette, en agitant et en refroidissant, si c'est nécessaire, 10 centimètres cubes de l'huile à étudier. Après avoir bien mélangé, on laisse reposer pendant une heure en fermant le ballon. On remplit alors le ballon d'acide concentré jusqu'à ce que toute la partie non dissoute se trouve dans le col. On a soin, pour éviter tout mélange, de laisser couler lentement l'acide contre la paroi du ballon. Au bout de 2 ou 3 heures, on note le volume de liquide non dissous. Dans la plupart des cas, ce temps suffit à la séparation complète du liquide non dissous et du mélange acide et des produits polymérisés, la forme du récipient n'offrant qu'une quantité de liquide à traverser aux corps insolubles bien plus faible qu'une burette. S'il y a 30 % ou plus d'hydrocarbures de pétrole, le volume du liquide non dissous n'augmente plus au bout de 4-5 heures. Avec les essences pures ou renfermant moins de 30 % de pétrole, il faut attendre environ 6 heures.

La portion surnageante peut être employée soit directement, soit après lavage à l'eau à la détermination de l'indice de réfraction que Utz recommande avec beaucoup de raison (*Chem. Rev.*, XI, 218, XII, 99). 10 centimètres cubes d'essence de térébenthine ou d'huile de pin pure donnent par ce traitement un résidu insoluble de 0,9 c. c. (Il en est de même — d'après Utz — lorsqu'on emploie la méthode de

Nos	Désignation	Densité à 15°	Point d'inflammation appareil Abel	Indice de brôme (Br)	α_D tube de 10 cm³	N_D à 15°	Cm³ de résidu: Herzfeld	Cm³ de résidu: Mélange acide	Cm³ de résidu: 20 cm³ H²SO⁴	Cm³ de résidu: 10 cm³ H²SO⁴	N_D du résidu
1	Pétrole I	0,821	33°	—	—	1,4560	8,40	9,60	—	—	1,4537
2	» II	0,791	au dessus 50°	—	—	1,4419	8,80	9,60	9,80	9,80	1,4406
3	Benzine I	0,780	35°	—	—	1,4377	8,90	—	9,80	—	1,4290
4	» II	0,785	20°	—	—	1,4404	8,60	9,40	9,80	—	1,4381
5	» III	0,7575	25°	—	—	1,4240	9,00	9,60	9,80	—	2,4232
6	» IV	0,7560	au dessous 10°	—	—	1,4218	8,70	9,60	—	—	—
7	» V	0,750	« »	—	—	1,4184	8,70	9,60	9,80	—	1,4165
8	» VI	0,708	» »	—	—	1,3976	8,85	9,30	—	—	—
9	Benzène pur	—	—	—	—	1,5037	9,40 (avec 40	—	—	—	—
10	» 30 %	—	—	—	—	1,5025	9,30 cm³ conc.	—	—	9,20 à 55°C	1,5030
11	» 30 %	—	—	0,108	—	1,4975	7,30 H_2SO_4 1,84)	—	—	8,80 à 35°C	1,4990
12	Succédanné de l'ess. de téréb. B — 2 (benzine)	0,7775	14°5	—	—	0,43415	8,60	9,40	—	—	1,4339
13	Ess de téréb. garantie pure, française I	0,8705	—	2,23	— 29°9′	1,4736	0,75	0,90	—	—	1,5036
14	» » » II	0,8700	—	2,29	— 30°19′	1,4730	0,75	0,95	—	—	1,50405
15	» de térébinth. com. Gall. Ph. G. IV	0,8750	—	2,16	— 25°21′	1,4758	—	0,95	—	—	1,50060
16	» américaine I	0,8670	—	2,25	— 1°52′	1,4730	0,60	0,80	—	—	1,50430
17	» » II	0,8750	—	2,23	+ 3°45′	1,47375	0,60	0,85	—	—	1,50475
18	» grecque	0,8623	—	2,15	+ 39°24′	1,46845	—	0,60	—	—	1,50835
19	Huile de pin I jaune	0,8682	—	1,85	+ 15°30′	1,4758	0,80	1,00	—	—	1,4967
20	» II deux fois rectifiée	0,8632	—	1,995	+ 23°45′	1,4703	0,70	0,80	—	—	1,5030
21	» III » »	0‘8670	—	1,93	+ 15°49′	1,47085	—	1,00	—	—	1,4932
22	» IV suédoise	0,8705	—	—	+ 19°14′	1,4743	—	0,80	—	—	1,4980
23	» V russe	0,8638	—	—	+ 18°58′	1,4730	—	0,90	—	—	1,5028
24	Huile de résine I	0,908	—	1,018	+ 6°12′	1,5035	2,60	3,30	—	—	1,4941
25	» II deux fois rectifiée	0,8560	—	1,333	+ 0°7′	1,47475	1,60	2,20	—	—	1,47295
26	Huile de camphre	0,885	—	1,590	+ 4°8′	1,4842	—	0,60	—	—	1,4970
27	10 cm³ huile de résine I + 90 cm³ esssence de térébenthine I américaine	—	—	2,08	—	1,4754	0,80	0,85	—	—	1,5051
28	30 cm³ huile de résine II + 80 cm³ essence de térébenthine II américaine	—	—	—	—	1,47385	—	0,85	—	—	1,49575
29	30 cm³ huile de résine I + 70 cm³ esssence de térébenthine I américaine	—	—	1,82	—	1,4818	1,10	1,25	—	—	1,4959
30	5 cm³ pétrole II + 95 cm³ essence de térébenthine I américaine	—	—	—	—	1,4716	1,15	1,25	—	—	1,48095
31	10 cm³ pétrole II + 90 cm³ essence de térébenthine II américaine	—	—	1,99 = 89,2 % essence (Br. = 2,23)	—	1,4699	1,70	1,80	—	—	1,4742
32	10 cm³ benzine II + 90 cm³ essence de térébentine I américaine	—	—	—	—	1,4693	—	1,65	—	—	1,4740
33	15 cm³ benzine V + 85 cm³ essence de térébenthine I américaine	—	—	—	—	1,4650	—	2,00	—	—	1,4571
34	15 cm³ pétrole II + 85 cm³ essence de térébenthine I américaine	—	—	—	—	1,4691	—	2,05	—	—	1,4599
35	20 cm³ benzine II + 80 cm³ huile de pin II.	—	—	1585 = 79,4 % h. (Br. = 1,995)	—	1,4649	—	2,50	—	—	1,4571
36	20 cm³ pétrole II + 80 cm³ essence de térébenthine I américaine	—	—		—	1,4670	—	2,55	—	—	1,4559
37	25 cm³ benzine II + 75 cm³ huile de pin II.	—	—		—	1,4631	—	2,75	—	—	1,4518
38	25 cm³ benzine V + 75 cm³ essence de téré benthine I américaine	—	—	1,693 = 75,3 % essence (Br. = 2,25)	—	1,4600	—	2,80	—	—	1,4422

Nos	Désignation	Densité à 15°	Point d'inflammation appareil Abel	Indice de brôme (Br.)	α_D tube de 10 cm³	N_D à 15°	Cm³ de résidu				N_D du résidu
							Herzfeld	Mélange acide	20 cm³ H^2SO^4	10 cm³ H^2SO^4	
39	30 cm³ pétrole II + 70 cm³ essence de térébenthine I américaine	—	—	1,598 = 63,4 % essence (Br. = 2,25)	—	1,4631	3,60	3,50	—	—	1,45185
40	30 cm³ benzine V + 70 cm³ essence de térébenthine I américaine	—	—	—	—	1,4571	—	3,40	—	—	1,4419
41	30 cm³ benzine II + 70 cm³ essence de térébenthine I américaine	—	—	—	—	1,4625	—	3,30	—	—	1,4480
42	30 cm³ succédanné B — *r* + 70 cm³ essence de térébenthine.	—	—	1,590 = 70,7 % essence (Br = 2,25	—	1,4616	—	3,35	—	—	1,4410
43	35 cm³ benzine V + 65 cm³ essence de térébenthine américaine	—	—	—	—	1,4540	—	3,75	—	—	1,43305
44	40 cm³ benzine II + 50 cm³ essence de térébenthine I américaine	—	—	1,281 = 61,4 % essence (Br. = 2,25)	—	1,4599	—	4,10	—	—	1,4450
45	40 cm³ benzine V + 60 cm³ essence de térébenthine I américaine.	—	—	1,355 = 60,2 % essence (Br. = 2,25)	—	1,4512	—	4,20	—	—	1,4311
46	40 cm³ benzine III + 60 cm³ essence de térébenthine I américaine	—	—	—	—	1,4532	4,10	4,15	—	—	1,43305
47	45 cm³ benzine V + 55 cm³ essence de térébenthine I américaine	—	—	1,265 = 56,2 % essence (Br. = 2,25)	—	1,4490	—	4,50	—	—	1,4279
48	50 cm³ benzine II + 50 cm³ huile de pin II.	—	—	1,045 = 52,4 % h. (Br. = 1,995)	—	1,4556	—	—	4,85	—	1,4435
49	50 cm³ benzine V + 50 cm³ eseence de térébenthine I américaine	—	—	1,141 = 50,7 % essence (Br. = 2,25)	—	1,4454	—	—	4,95	[5,60]	1,4381
50	55 cm³ benzine II + 45 cm³ essence de térébenthine I américaine	—	—	—	—	1,4553	—	—	5,40	—	1,4417
51	55 cm³ benzine IV + 45 cm³ essence de térébenthine I américaine	—	—	—	—	1,4431	—	[5,20]	5,50	[5,90]	1,4277
52	60 cm³ benzine II + 40 cm³ essence de térébenthine I américaine . , ...	—	—	—	—	1,4531	—	—	—	6,00	1,4412
53	70 cm³ benzine II + 30 cm³ essence de térébenthine I américaine	—	—	0,678 = 30,1 % essence (Br. = 2,25)	—	1,4500	—	—	—	7,00	1,4435
54	70 cm³ benzine III + 40 cm³ essence de térébenthine I américaine	—	—	—	—	1,4393	6,40	—	—	7,00	1,42885
55	80 cm³ benzine II + 20 cm³ essence de térébenthine I américaine	—	—	—	—	1,4469	7,50	—	—	7,85	1,4408
56	80 cm³ benzine V + 20 cm³ essence de térébenthine I américaine	—	—	0,485 = 21,6 % essence (Br. = 2,25)	—	1,4299	—	—	—	7,90	1,4215
57	80 cm³ benzine II + 20 cm³ huile de camphre.	—	—	—	—	1,4490	—	—	—	7,80	1,4401
58	80 cm³ succédanné B — *r* + 20 cm³ huile de résine II	—	—	—	—	1,44225	—	[7,70]	8,10	—	1,4345
59	85 cm³ succédanné B — *r* + 15 cm³ huile de résine I	—	—	0,151 = 14,8 % huile (Br. = 1,018)	—	1,4453	—	—	8,60	—	1,4375
60	90 cm³ benzine III + 10 cm³ huile de pin II.	—	—	—	—	1,4237	—	—	—	9,00	1,4190
61	90 cm³ benzine III + 10 cm³ huile de résine II.	—	—	—	—	1,4292	—	[8,75]	9,00	—	1,4264
62	50 cm³ benzène pur + 50 cm³ essence de térébenthine I américaine	—	—	1,115 = 49,6 % essence (Br. = 2,25)	—	1,4839	3,20 (avec 40 cm³ conc. H^2SO^4)	—	—	—	1,5120
63	50 cm³ benzène 30 % + 50 cm³ essence de térébenthine I américaine	—	—	1,233 = 54,8 % essence (Br. = 2,25)	—	1,4839	—	—	—	—	—
64	20 cm³ benzène 30 % + 80 cm³ benzine V.	—	—	0,0243	—	—	—	—	—	—	—

Herzfeld). 10 centimètres cubes d'une essence renfermant 10 °/₀ de benzine devront donc donner un résidu de

$$\frac{9 \times 0,9}{10} + 1 = 1,81 \text{ c. c.} ;$$

10 centimètres cubes d'essence à 30 °/₀ de benzine un résidu de

$$\frac{7 \times 0,9}{10} + 3 = 3,63 \text{ c. c.}$$

Mais ces chiffres ne sont atteints qu'approximativement par les essences qui ne renferment pas plus de 20 °/₀ de pétrole. Quand la teneur en pétrole augmente, le surplus insoluble dû à l'essence pure diminue et se transforme, pour une teneur en benzine supérieure à 50 °/₀, en un déchet assez fort, que l'on emploie la méthode de Herfeld ou la mienne.

Il faut donc faire d'abord un premier essai d'orientation, comme nous l'avons indiqué, avec 20 centimètres cubes de mélange acide. Si l'on obtient un résidu insoluble compris entre 0,8 et 4,5 c. c., on le répète dans les mêmes conditions et l'on peut alors admettre les valeurs suivantes :

Pour un résidu de	1,25 cm³ environ,	une teneur en hydrocarbures	de pétrole de	5 °/₀	environ
»	1,70	»	» de	10	»
»	2,00	»	» de	15	»
»	2,50	»	» de	20	»
»	2,80	»	» de	25	»
»	3,35	»	» de	30	»
»	3,75	»	» de	35	»
»	4,15	»	» de	40	»
»	4,50	»	» de	45	»

Si le volume insoluble est inférieur à 1,80 c. c , il faut, pour conclure à la présence d'hydrocarbures du pétrole, mesurer l'indice de réfraction du produit insoluble ; Utz a montré, en effet, que des essences non falsifiées pouvaient donner jusqu'à 1,60 c. c. de résidu insoluble.

Si, dans le premier essai, le volume insoluble a été supérieur à 4,5 c. c., et inférieur à 5,5 c. c., il faut faire un second essai avec 20 c. c. d'acide concentré et si le volume est supérieur à 5,5 c. c., avec 10 centimètres cubes d'acide concentré. Le volume résiduaire obtenu correspond alors à peu près à la teneur en hydrocarbures Il faut observer aussi que pour les substituts de l'essence de térébenthine qui sont constitués par des distillats de pétrole et un grand excès d'huiles de résine, qui, dans la plupart des cas, est difficile à déterminer, on arrive mieux avec le traitement par 20 centimètres cubes d'acide concentré. L'huile de résine étant difficile à attaquer, on trouverait, en employant 10 centimètres cubes d'acide seulement, une teneur trop élevée en hydrocarbures. Les substituts renfermant de l'huile de camphre se comportent comme les produits à base d'essence de térébenthine et sont à traiter comme eux.

Herzfeld et Utz ont trouvé que la détermination de l'indice de réfraction est très appropriée à la recherche des hydrocarbures du pétrole dans l'essence de térébenthine. Comme nous l'avons dit, Utz recommande aussi de déterminer l'indice de la fraction résiduelle insoluble dans l'acide sulfurique. Mes expériences confirment la façon de voir de ces deux savants, et j'ai déterminé pour quelques mélanges les indices de réfraction avant et après traitement à l'acide sulfurique. L'indice du résidu d'une essence de térébenthine pure ou d'une huile de pin pure est toujours plus grand que celui du produit initial. C'est le contraire qui a lieu si l'huile est falsifiée. Une addition concomitante d'huile de camphre ou de résine ne change rien à cela. Mais si la proportion d'hydrocarbures du pétrole ne dépasse 10 °/₀, il se peut que l'indice de réfraction du résidu — tout en étant abaissé de ce chef — ne devienne pas inférieur à celui du produit primitif. Dans ce cas, on peut rester dans le doute. Il en est de même s'il y a addition simultanée de pétrole et de benzène, l'indice de réfraction de ce dernier corps étant élevé.

La détermination quantitative du benzène dans l'essence de térébenthine et ses substituts par le procédé de Herzfeld donne, dans beaucoup de cas, des résultats inexacts. J'ai donc étudié la façon dont se comportent, avec l'acide sulfurique concentré, diverses sortes de benzols, et j'ai trouvé que le benzène pur est peu attaqué par l'acide à la température ordinaire, mais il n'en est plus de même à 30°-35°. Or, cette température, même lorsqu'on prend soin de bien refroidir, se produit facilement lorsqu'on traite l'essence de térébenthine par l'acide sulfurique ; on ne peut donc éviter de fortes pertes en benzène. Les benzènes techniques impurs sont, déjà à la température ordinaire, attaqués par l'acide sulfurique concentré (n° 11) car leurs impuretés consistent en hydrocarbures aliphatiques non saturés et en thiophènes. L'acide moins concentré ($d = 1,73$ par exemple) n'agit pas sur ces benzènes, mais il ne polymérise pas non plus l'essence de térébenthine. Dans certains cas, on peut déterminer l'indice de brome par la méthode de C. Schreiber et F. Zetzsche (*Chem. Zeit.*, **1899**, 686) pour déterminer la teneur de l'essence en benzène ou en benzène et distillats de pétrole ou même en distillats de pétrole seuls si l'on sait que l'on affaire à des mélanges de produits purs. Au lieu d'employer, comme le recommandent C. Schreiber et F. Zetzsche, 25 centimètres cubes d'une solution de bromure de potassium à teneur connue en brome, je n'en employais que 10 centimètres cubes additionnés de 10 centimètres d'acide sulfurique dilué (H^2SO^4, $2H^2O$), et j'ajoutais, dans un cylindre de 100 centimètres cubes, la solution alcoolique du produit à examiner jusqu'à disparition de la couleur du brome. La méthode de Schreiber et Zetzsche nécessite peu de matériel, est rapide et donne des résultats concordants, c'est pour cela que je l'ai préférée à celle de Vaubel, beaucoup plus longue.

Les indices de brome (gramme de brome par centimètre cube d'essence) des diverses essences de térébenthine ne sont pas très divergents, la moyenne est de 2,20 environ. C'est ce chiffre qu'il faudrait prendre pour base de la détermination par l'indice de brome de la teneur en benzène et hydrocarbures du pétrole. Naturellement si l'essence est très ancienne (auquel cas son indice peut descendre au-dessous de 2,0), en présence d'huiles de pin ou de résine ou d'hydrocarbures aliphatiques non saturés, il peut se faire qu'on soit conduit à des erreurs grossières (n° 63). On voit que la faiblesse de l'indice de brome pour un substitut de l'essence de térébenthine n'est pas une preuve absolue qu'il renferme réellement de l'essence de térébenthine.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 9 décembre 1907. — M. Darboux présente le volume publié par l'éditeur H. Laurent et intitulé l'*Institut de France*, volume qui fait partie de l'édition des *Grandes institutions de France*.

Appareil destiné aux astres formés de gaz et de particules et capables de donner séparément l'image de chacun des deux éléments. Note de M. Deslandres.

— Sur la prétendue toxicité des haricots de Hongrie. Note de M. L. Guignard.

D'après un travail publié récemment par MM. Evesque, Verdus et Bretin à la suite d'analyses faites au Laboratoire d'expertises chimiques du 14e corps d'armée à Lyon, des échantillons de haricots de Hongrie possèdent des cristaux d'oxalate de calcium, mais ne présentent pas les caractères extérieurs du *Phaseolus lunatus*. Toutefois des essais faits sur des échantillons authentiques de haricots de Hongrie ont donné des résultats négatifs. Le réactif picrique employé pour la recherche qualitative de l'acide cyanhydrique est fait de la façon suivante : à une solution d'acide picrique à 1 °/0 obtenue à chaud, on ajoute 10 grammes de carbonate de sodium cristallisé pour 100 grammes de solution. Il suffit d'y tremper des bandes de papier à filtrer qui exposé aux vapeurs d'acide cyanhydrique donne la coloration indiquée antérieurement.

— Les revendications de M. Lœb dans la question de la parthénogenèse expérimentale. Note de M. Yves Delage.

— Sur quelques *Lepidostrobus* de la région pyrénéenne. Note de M. Zeiller.

— Hydrogénation directe des diones aromatiques. Note de MM. Sabatier et Mailhe.

L'hydrogénation directe sur le nickel des diones aromatiques a lieu généralement selon un mécanisme semblable à celui qui règle l'hydrogénation directe des cétones simples aromatiques et conduit dans tous les cas à la formation d'hydrocarbures.

— M. Maurice Lévy fait hommage à l'Académie d'un ouvrage de M. Marchis intitulé : *Production et utilisation des gaz pauvres.*

— M. Lortet fait hommage à l'Académie de la troisième partie de l'ouvrage qu'il publie en collaboration avec M. Gaillard sous le titre : *La faune momifiée de l'ancienne Egypte et recherches anthropologiques.*

— M. Adolf von Bœyer fait hommage à l'Académie de deux volumes de ses *Gesammelte Abhandlungen*.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance, les ouvrages suivants :

1° *Exercices simplifiés de chimie*, par M. A. Mermet ;
2° *Les hydrates de carbone, leur transformation*, étude physiologique, pathologique, par F. W. Pary ;
3° Plusieurs feuilles des *Beiträge zur geologische Karte der Schweiz ;*
4° *Recherches sur l'évolution morphologique des Alpes de Transylvanie*, par M. de Martonne ;
5° *La science séismologique*, par M. Montessus de Ballore ;
6° *Traité de géologie. Phénomènes géologiques*, par M. Emile Haug.

— Sur la visibilité actuelle de l'anneau de Saturne. Note de M. J. Guillaume.

— Sur la comète de Giacobini, 1907. Note de MM. Giacobini et Javelle.

— Observation du passage de Mercure du 14 novembre 1907, faite à l'Observatoire Fabra à Barcelone. Note de M. Comas Sola.

— Sur certaines surfaces réglées. Note de M. Tzitzeica.

— Sur la permutation des intégrales d'un système d'équations différentielles. Note de M. A. Buhl.

— Sur la fonction D (λ) de Fredholm. Note de M. Talesco.

— Sur les systèmes d'équations aux dérivées partielles auxquels conduisent : 1° l'étude des déformations finies d'un milieu continu dans l'espace à n dimensions ; 2° la détermination des systèmes de coordonnées analogues orthogonales à n variables. Note de M. Riquier.

— Sur la mécanique générale. Note de MM. E. et F. Cosserat.

— Sur un compas électromagnétique particulièrement propre aux blockhaus cuirassés et aux sous-marins Note de M. Louis Dunoyes.

— Le nombre des électrons libres des métaux et la série électromotrice. Note de V. Schaffers.

— Sur la condensation de la vapeur d'eau en présence de l'émanation du radium. Note de Mme Curie.

— Sur le lithium contenu dans les minerais radioactifs. Note de Mlle Gleditsch.

On sait que M. Ramsay a annoncé que l'émanation du radium transforme le cuivre en lithium. De petites quantités de lithium ont été trouvées dans la pechblende de Joachimsal par l'auteur de la présente note, ce qui confirme les résultats trouvés par M. Mc. Coy. Il est à remarquer que la raie du lithium apparaît dans un mélange contenant 1 partie de chlorure de lithium pour 10 000 de chlorure de sodium.

— Flammes sonnantes et tubes à flammes à plusieurs sons. Note de M. Athanasiadis.

— Sur l'emploi de très basses températures pour l'analyse spectrale et pour l'étude des phénomènes magnéto-optiques dans les solutions Note de M. Jean Becquerel.

— Propagation des courants téléphoniques sur les lignes souterraines. Note de MM. Henri Abraham et Devaux Charbonnel.

— L'intensité d'aimantation à saturation du fer et du nickel. Note de M. Pierre Weiss.

— Application de loi de Poiseulle à la mesure des pressions élevées. Note de M. A. Perot.

— Sur l'emploi des hydrocarbures lourds pour l'éclairage. Note de M. Louis Denayrouze.

— Action d'un conducteur électrique incandescent sur les gaz qui l'entourent. Note de MM. Couriot et Jean Meunier.

— Sur la méthode des densités-limites et son application au poids atomique de l'azote. Note de M. Ph. A. Guye.

M. Guye résume ainsi sa note au sujet de la méthode des densités limites de M. Daniel Berthelot : « On doit donc abandonner sans aucune hésitation la moyenne physico-chimique 14,005 de M. Daniel Berthelot pour l'azote pour s'en tenir au nombre 14,010 donné par les analyses chimiques les plus précises. Quant aux calculs usuels de la chimie, ils peuvent se faire sans inconvénient avec la valeur arrondie Az = 14.

— Sur la non-existence d'un dissolvant commun au phosphore blanc et au phosphore rouge. Note de M. Alb. Colson.

On ne connaît jusqu'ici aucun dissolvant commun au phosphore blanc et au phosphore rouge. Bien plus, il ne peut en exister. En effet, les expériences de M. G. Lemoine ont établi que les vapeurs émises par l'une ou l'autre variétés de phosphore ont la même densité, correspondant à la molécule P^4 ; d'autre part, si l'on admet, avec M. Van Hoff, que l'état dissous est assimilable à l'état de vapeur, ce qui est le fondement de la cryoscopie, les deux variétés de phosphore s'identifieraient dans un solvant commun ; de sorte que, si l'on parvenait à dissoudre le phosphore rouge dans l'essence de térébenthine, le corps dissous passerait à l'état de phosphore blanc. Il subirait, non plus une dissolution réelle, mais une véritable transformation allotropique.

— L'équilibre du système nickel-bismuth. Note de M. A. Poitevin.

L'état d'équilibre n'est atteint que par les alliages voisins des métaux purs. Pour les autres, on obtient des complexes à trois et même quatre phases caractérisant des systèmes binaires hors d'équilibre.

— Appareil destiné à la production des spectres d'étincelle des solutions. Note de M. A. de Gramont.

— Sur l'identité du graphite et du carbone graphitique de recuit des fontes. Note de M. Georges Charpy.

Contrairement à l'opinion de Forquignon, d'une part, et de Wurt et Geiger, d'autre part, le graphite et le carbone graphitique de recuit peuvent tous les deux être gazéifiés intégralement au contact de l'hydrogène à l'eau. Il est donc légitime de considérer avec Roozeboom le graphite et le carbone graphitique de recuit comme formant une seule phase dans les systèmes fer-carbone.

— Action du gaz PH^3 sur le chlorure et le bromure mercuriques PHg^3Cl^3 et $P^2Hg^5Br^4$. Note de M. P. Lemoult.

Le phosphure d'hydrogène qui peut réduire à fond en présence d'eau le chlorure et le bromure mercuriques, donne, quand ces sels sont en excès, les deux composés différents PHg^3Cl^3 et $P^2Hg^5Br^4$.

— L'oxyde de carbone dans le gaz de houille. Note de M. Léo Vignon.

Une houille donne d'autant plus d'oxyde de carbone et de gaz carbonique par distillation qu'elle est plus oxygénée.

Pour la température de 900°, un peu moins du tiers de l'oxygène de la houille se retrouve dans l'acide carbonique et l'oxyde de carbone des gaz de distillation.

— Transformation de la barbaloïne en aloïne isomère ; la β-barbaloïne, existence de cette dernière dans divers aloès. Note de M. E Léger.

Les aloïnes jouissant du pouvoir rotatoire, il était à penser qu'elles pourraient s'isomériser sous l'influence de la chaleur. C'est ce que l'expérience démontre avec la barbaloïne qui, après trois heures de chauffe à 160-165°, donne une barbaloïne incristallisable, la β-barbaloïne. Cette dernière se transforme facilement en dérivé dilué qui est en aiguilles et non en tables comme celui dérivé de la barbaloïne dont on est parti. La β-barbaloïne semble exister dans divers aloès.

— Sur la dissociation des combinaisons de colorants acides aux colorants basiques par les substances absorbantes. Note de M. L. Pelet-Jolivet.

— Sur la spartéine. Isomérisation de l'α-méthylspartéine. Note de MM. Charles Moureu et Amand Valeur.

L'isospartéine s'obtient en décomposant par la chaleur les iodhydrates d'iodométhylates ; il y a départ d'iodure de méthyle et l'on obtient l'iodhydrate de la base correspondante. Le diiodhydrate d'α-méthylspartéine chauffé à 225°-230° C. se décompose en iodure de méthyle et laisse un résidu qui, traité par l'eau chaude, lui abandonne de l'iodhydrate d'isospartéine identique à celui qui provient de la décomposition de l'iodométhylate.

— Synthèse de l'anilido phénosafranine symétrique phénylée. Note de M. M. Ph. Barbier et P. Sisley.

L'induline dite de Caro dérive de l'aposafranine et elle est une anilido-aposafranine phénylée ; il existe des indulines se rattachant à la phénosafranine symétrique. L'azophénine que Witt regarde comme la substance mère des indulines, possède une constitution connue, c'est la dianilidoquinone dianile ainsi que cela résulte des recherches synthétiques de Fischer et Hepp.

Lorsqu'on chauffe l'azophénine à 165° en vase clos pendant 6 à 7 heures en solution alcoolique avec une quantité équimoléculaire de paraphénylènediamine, on obtient par précipitation au moyen du sel marin un colorant bleu violet cristallisé qui est le chlorhydrate d'anilidophénosafranine symétrique phénylée $C^{30}H^{23}Az^5 2HCl$.

Cette induline prend naissance d'après le schéma suivant :

Az

C^6H^5AzH —

C^6H^5Az =

AzH. C^6H^5

Azophénine.

\+ AzH^2 — — AzH^2

p-phénylènediamine.

$$= H^2 + C^6H^5AzH^2 + $$

Az
C^6H^5AzH —
C^6H^5Az = — AzH^2
Az
C^6H^5

Anilidophènesafranine symétriquephényle.

Cette substance contient un résidu AzH^2 et donne des dérivés diméthylés et éthylés.

— Le gisement de cuivre d'Evergreen. Note de M. Etienne A. Ritter.

Ce gisement est situé dans le comté de Gilpin (Colorado), Etats-Unis. Les schistes archéens ont été traversés par un dyke d'une roche spéciale faite de quartz, d'orthose et d'albite, souvent sous forme de nucroperthite par de l'augite passant à l'œgérine et par de longues aiguilles d'eustatite et de diallage. Le minerai de cuivre se trouve dans la roche éruptive elle-même aussi bien que dans la zone métamorphique qui borde le dyke. La bornite et la chalcopyrite sont des minéraux constituant la roche éruptive.

— Sur la rencontre du granite dans la roche diamantifère de Beers. Note de M. L. de Launoy.

— Remarques sur les affinités des Malpighiacées de Madagascar à propos du genre nouveau *Tricomariopsis*. Note de M. Marcel Dubord.

— Sur les variations du poids sec chez les végétaux supérieurs, aux différentes intensités lumineuses. Note de M. W. Lubimenko.

— Influence de l'état hygrométrique de l'air sur la conservation des graines. Note de M. E. Demoussy.

— Sur les inosites du gui. Note de M. Georges Tanret.

A côté des sucres réducteurs fermentescibles, on trouve dans le gui de l'inosite inactive et de l'inosité racémique. Le rendement par kilogramme de baies fraîches a été de 12 grammes pour la première et de 4 grammes pour la seconde. Si l'on se rappelle que le noyer, d'où jusqu'à présent on retirait le plus avantageusement l'inosite ordinaire, n'en donne que 43 grammes par kilogramme de feuilles sèches, on voit que les rendements en inosite inactive sont seize fois plus élevés à partir des baies de gui. Quant à l'inosite racémique, qui, jusqu'à ce jour, était un sucre de synthèse, c'est la première fois qu'on la rencontre dans un végétal. C'est le premier exemple d'un sucre racémique trouvé dans un organisme vivant.

— Sur une réaction colorée chez les Russules et les Lactaires. Note de MM. L. Arnould et A. Goris.

Le réactif sulfovanilique de Ronceroy, eau, 2 volumes; acide sulfurique, 2 volumes; vanilline, 0,25 gr., a permis de reconnaître les relations existant entre les laticifères et les cystides et permet de distinguer facilement certaines espèces voisines les unes des autres. Chez les Russules, la teinte est bleue, chez les Lactaires elle est double, les basides sont colorés en rose et certaines cellules de l'hymenium en bleu foncé.

— Sur la fatigue des terres. Note de MM. J. Pouget et D. Chouchak.

L'extrait aqueux de terre de luzerne calciné n'a pas produit d'action nuisible sur la végétation, bien qu'il réalise un apport de substances minérales nutritives ; 2° L'extrait aqueux de luzerne non calciné produit toujours une diminution de récolte, qui ne peut être attribuée qu'aux matières organiques qu'il contient ; 3° L'extrait aqueux de terre abandonné à la végétation spontanée produit un accroissement de récolte bien qu'il contienne aussi des matières organiques. « L'action nocive de l'extrait aqueux de terre de luzerne est donc nécessairement due aux sécrétions internes de la luzerne elle-même ». (Ces expériences et surtout cette conclusion manquent absolument de précision, car la calcination a pu modifier profondément la constitution chimique et moléculaire de l'extrait. Il eût été intéressant de connaître la composition chimique de l'extrait aqueux calciné et de l'extrait non calciné. En outre, il eût été facile de vérifier les conclusions en faisant de l'extrait aqueux de luzerne ou tout simplement de racines de luzerne et d'expérimenter cet extrait. Les auteurs n'ont pas fait cette vérification importante).

— Sur deux hybrides de paon et de poule cochinchinoise. Note de MM. G. Pays, Melher et E. Trouessart.

Histolyse des muscles de mise en place des ailes, après le vol nuptial chez les Fourmis. Note de M. Charles Janet.

— Les variations périodiques du signe du phototropisme chez les Pagures misanthropes. Note de Mlle Anna Drzewina.

— De l'action des ichtyotoxines sur le système nerveux des animaux immunisés contre ces substances. Contribution à l'étude de l'immunité. Note de M. E. Gley.

— Sur l'action favorable de très petites doses de zinc sur la végétation du *sterigonatocystes* myra. V. Toph. Note de M. Maurice Javillier.

— Sur la présence du phosphore dans la matière grasse des microbes. Note de M. E. Alilaire.

— Conditions d'hydrolyse des protoplasmides. Note de MM. A. Etard et A. Vila.

Les états avant et après l'hydrolyse n'ont pas entre eux de rapport connu, malgré les conditions de concentration acide et de dégraissage toujours nécessaires. L'eau, sous les deux états, ne peut être déter-

minée. Comment alors accorder quelque crédit aux analyses et fixer la qualité des espèces chimiques nouvellement formées? A quoi rapporter ces quantités de matières fréquentes dans les équations, mais restées en fait d'une excessive rareté.

— Effets de la lumière sur la vision. Note de M. Jules Amar.

— Influence de la lumière ambiante sur la vision des signaux de nuit de la marine. Note de MM. André Broca et Polack.

— Présence de levures dans le corps adipeux de divers Coccidies. Note de MM. A. Conte et L. Faucheron.

— Sur la propriété trypanolytique du sérum dans le nagana expérimental. Note de MM. A. Rodet et G. Vallet.

— Pathogénie du glaucome. Note de M. A. Terson.

— La mort subite des enfants par le thymus et dans l'anesthésie chloroformique (Etude anatomique, physiologique et clinique). Note de M. R. Robinson.

— Action du chlore sur le bacille tuberculeux. Note de M. Moussu et Goupil.

— Sur la présence du trias dans les montagnes de Gigondos (Vaucluse) et sur les phénomènes de charriages qui s'observent dans ce massif. Note de M. Joleaud.

— Le néo-crétacé de l'argolide. Note de MM. Ph. Négris et Const.-A. Ktenas.

— Découverte de vertèbres dans les mollosses oligocènes du Fronsadais (bassin de la Gironde). Note de M. G. Vasseur.

— Sur quelques plantes fossiles nouvelles dans le sparnacien de la région parisienne. Note de M. P. N. Fritel.

— Etude d'un fond marin provenant de la Manche. Note de M. Thoulet.

— M. Mieceslas Wolfke adresse une note : *sur la propagation de l'énergie dans les milieux isotropes.*

— M. Pierre Bonnier adresse une note intitulée : *Un nouveau type de dirigeable.*

Séance du 26 décembre. — M. le Secrétaire perpétuel présente à l'Académie au nom de M. Gustav Retzius, correspondant de l'Académie, membre de l'Académie royale des sciences de Stockholm, une reproduction photographique d'un portrait de Descartes, récemment découvert à l'observatoire astronomique de Stockholm. C'est la copie par un peintre inconnu, d'un original de David Beck, élève de Van Dyck.

— De l'action de l'acide nitreux sur l'allylamine. Note de M. Louis Henry.

L'allylamine $H^2C = CH - CH^2(AzH^2)$ se comporte, vis-à-vis de l'acide nitreux, autrement que la propylamine $H^3C - CH^2 - CH^2(AzH^2)$; c'est-à-dire, normalement, déterminant la production de l'alcool qui lui correspond *exclusivement.*

— Rapport sur un mémoire intitulé : *Etude sur les mouvements d'eau qui peuvent se produire au contact et au voisinage d'une paroi plane et verticale,* par MM. Fortant et le Besnerais, ingénieur de la marine, par M. Bertin.

— M. Bigourdan est présenté, en première ligne, pour la place de directeur de l'Observatoire de Paris, en remplacement de feu M. Lœwy. M. Baillaud est présenté en seconde ligne. L'Observatoire plus compétent que l'Institut, ayant fait une présentation inverse, M. Baillaud, directeur de l'Observatoire de Toulouse, a été nommé à Paris, contrairement à la présentation de l'Académie des Sciences qui ne pouvait refuser sa voix à l'un de ses membres.

— M. E. Jungfleisch est présenté, en première ligne, par 35 voix, pour la chaire de chimie organique, vacante au Collège de France, par le décès de M. Berthelot, contre 26 voix à M. Bouveault, présenté finalement en seconde ligne.

Décidément, cette malheureuse chaire de chimie organique du Collège de France n'a pas de chance avec ses titulaires. Lorsqu'elle fut créée, en 1863, ce fut Marcelin Berthelot, protégé de la princesse Mathilde, qui l'emporta contre Würtz, les équivalents contre la théorie atomique, le règne de l'éteignoir en chimie organique contre les théories nouvelles qui devaient donner un essor si prodigieux aux théories de Laurent, Gerhrardt. Liebig, Dumas, etc...

A propos de cette présentation et de cette nomination, voici ce qu'un professeur émérite nous écrit de l'Etranger :

« J'ai appris la nomination de Jungfleisch au Collège de France. Personnellement, il est certainement sympathique et, comme savant, il ne manque pas de mérite, mais je trouve absurde qu'on nomme à une chaire de recherches et d'avant-garde, un professeur de 68 ans. Bouveault aurait été beaucoup mieux qualifié... »

L'imposante minorité obtenue par M. Bouveault montre que cette opinion était celle de tout le monde. Mais comme le gros argument, mis en avant par le postulant-cumulard, était qu'il débarrasserait le plancher du Conservatoire et de l'Ecole de Pharmacie ; on ne put résister à ce marchandage. — Qu'il cristallise donc dans cette nouvelle chaire et n'oublie pas qu'il y a toujours des Victor Meyer en Allemagne.

Voici ce que le nouveau professeur de chimie organique contresignait en septembre **1886** (!) dans un Traité élémentaire de Chimie organique (Préface, p. vi).

« La notation en équivalents est la *plus certaine,* parce qu'elle est basée sur la connaissance des rapports de poids suivant lesquels les corps se combinent et se substituent les uns aux autres, et sur la loi des proportions multiples. Elle a été consacrée par les fondateurs de la chimie organique et elle nous paraît la plus rigoureuse : l'ignorance de cette notation offrirait de plus le grave inconvénient de mettre les élèves dans l'impossibilité de lire la plupart des mémoires fondamentaux de cette science. Nous avons d'ailleurs maintenu le système de notation (en équivalents) adopté dans la première édition, système dans lequel on *écarte les radicaux* et les *symboles fictifs,* pour envisager uniquement les corps réels et les générateurs effectifs (?) des composés complexes, dans la représentation des réactions.

« Par opposition, la notation atomique offre cet avantage de simplifier les formules en doublant le carbone et l'oxygène (c'est tout ce qu'un esprit borné y voit) et de chercher à concilier les relations de poids et celles de volumes gazeux, en prenant comme fondement principal un troisième ordre de relations tirées des chaleurs spécifiques des éléments solides. Malheureusement ce troisième ordre de relations manque de rigueur (quel malheur !) au double point de vue théorique et expérimental : au point de vue théorique, parce que les chaleurs spécifiques gazeuses répondent seules à un état physique comparable (celles de Regnault ont démontré l'exactitude des radicaux des formules atomiques *écartées* plus haut) ; au point de vue expérimental, parce que les chaleurs spécifiques des éléments solides varient rapidement et suivant des lois différentes avec la température (il en est de même des gaz que l'on ramène à 0° et à 760 millimètres pour qu'ils soient *comparables*).

« Quoiqu'il en soit, il n'en est pas moins vrai qu'un grand nombre de mémoires et d'ouvrages importants sont écrits aujourd'hui dans la notation atomique ; c'est pourquoi nous avons jugé indispensable d'exposer les principes de cette notation (A. Naquet l'avait fait vingt ans avant) et de placer à côté de la formule du corps écrite en équivalents, la *même formule* écrite en atomes (quel travail ! on remplace $C^4H^6O^2$ par C^2H^6O, et tout le temps comme celà). Les élèves prendront ainsi connaissance des deux systèmes de notatious ». (Que l'on s'étonne après celà que tous ceux sortis de l'Ecole de pharmacie, où ces belles choses leur étaient enseignées, ne trouvaient aucune situation dans l'industrie). Continuons : « Nous n'ignorons pas que le système atomique a des prétentions plus hautes, il voudrait atteindre le fond même des choses et fonder la science tout entière sur la conception qu'il imagine (c'est ce qu'ont fait les physiciens modernes : Lodge, Curie, Lénard, Zeemann). Mais c'est précisément là ce qui fait, à nos yeux, l'avantage du langage des équivalents et l'*illusion* des partisans de la théorie atomique. En effet, le premier langage n'exclut aucune hypothèse ; mais il distingue ce que la seconde théorie confond, à-savoir : d'un côté, les lois générales et positives de la science, envisagées dans leur expression abstraite et certaine et, d'un autre côté, les hypothèses représentatives, plus ou moins arbitraires, à l'aide desquelles on s'efforce de traduire ces lois ».

. . . .

« Mais c'est assez sur ce sujet ».— En effet, mais si c'est pour développer cette préface que son auteur a été nommé au Collège de France, autant valait supprimer la chaire.

— M. le colonel Jacob explique à l'Académie le fonctionnement de l'appareil dont il a exposé le principe dans une communication faite à la séance du 19 avril 1907, et qui permet l'intégration numérique de l'équation de Ricati et, par suite, des équations linéaires du deuxième ordre avec ou sans second membre.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance les ouvrages suivants :

1° *Cours d'électricité*, par M. Pellat, t. III : *Electrolyse, électrocapillarité, ions et électrons.*

2° *Mutation et traumatismes*, par M. L. Blaringhem.

— Observations de phénomènes de l'anneau de Saturne, faites à l'équatorial coudé de $0^m,32$ de l'observatoire de Lyon. Note de M. J. Guillaume.

— Transformation de Laplace et les systèmes conjugués persistants. Note de M. D.-Th. Egoroff.

— Sur la théorie des motrices. Note de M. de Ségures.

— Sur les équations différentielles du troisième ordre à points critiques fixes. Note de M. J. Chazy.

— Sur les spectres de flamme obtenue par voie électrique. Note de M. G.-A. Hemsalech et C. de Watteville.

— Le frigorigène Audiffren. Note de MM. Audiffren et Singurn.

— Sur la phosphorescence à basse température. Note de M. Joseph de Kowalski.

Les solutions alcooliques du phénanthrène, de l'anthracène et de l'anthraquinone solidifiées à la température de l'air liquide, sont fortement phosphorescentes.

Le phénanthrène donne une phosphorescence d'une teinte jaune verdâtre, l'anthracène est caractérisé par une couleur bleue, et l'anthraquinone par une teinte verte vive. L'intensité de la phosphorescence était assez forte pour que l'on puisse l'étudier au moyen d'un spectroscope.

Le spectre de phosphorescence de tous ces corps se compose de bandes minces et de raies fines. Il paraît donc, d'une manière générale, que la netteté et la finesse des bandes sont caractéristiques pour l'émission par phosphorescence à basse température. En outre, la concentration de la solution a une influence sur l'intensité de la phosphorescence. Pour les solutions de l'anthraquinone et de l'anthracène, la phosphorescence diminue graduellement avec la diminution de la concentration, mais pour la solution de phénanthrène, on a pu observer un optimum de phosphorescence qui correspond à une concentration d'environ 0,2 °/₀.

— Formation de l'ozone par l'action de l'effluve à basse température. Note de MM. E. Briner et E. Durand.

Le refroidissement du gaz est une circonstance favorable pour un bon rendement en ozone ; cela ressort de l'efficacité croissante du dispositif chaud froid employé entre — 78° et — 194°. L'optimum de rendement, pour les pressions de 98 millimètres de mercure, a été de 55 grammes d'ozone par kilowatt-heure, il paraît assez général dans les synthèses effectuées par les décharges électriques. La comparaison des expériences relatives à l'action de l'effluve et de l'étincelle sur l'air démontrent que l'effluve est surtout producteur d'ozone et l'étincelle d'oxyde d'azote.

— Sur l'hydrolyse du perchlorure de fer II. Rôle de l'acide chlorhydrique. Note de MM. G. Malfitano et L. Michel.

D'après les faits constatés, il semble que l'on devait conclure que les produits prenant naissance pendant l'hydrolyse ne sont pas les mêmes et que seulement les premiers formés sont aisément ramenés à l'état de $FeCl^3$ par l'acide HCl présent aussitôt que les conditions d'équilibre l'exigent ; tandis qu'au fur et à mesure que l'hydrolyse progresse et que ses produits s'accumulent, l'action de l'acide chlorhydrique sur eux devient de plus en plus difficile ; en plus, la présence d'acide chlorhydrique

contribue à rendre ces composés plus résistants. La quantité d'acide chlorhydrique qui, ajoutée au début, rend stable la solution, non seulement ne la ramène pas au même état d'équilibre, mais n'arrête pas l'hydrolyse si on l'ajoute quand celle-ci est en marche.

Ensuite en cherchant quelles quantités d'acide chlorhydrique il fallait pour ramener les produits de l'hydrolyse à l'état de chlorure $FeCl^3$, on a vu que les échantillons prélevés successivement dans une solution en voie d'hydrolyse exigent, pour revenir à l'état optiquement riche, des quantités croissantes d'acide chlorhydrique et que le colloïde formé dans les solutions additionnées au préalable d'acide chlorhydrique se dissout plus difficilement que celui d'une solution en tout comparable à $FeCl^3$ seul.

L'hypothèse que la constitution du colloïde formé aux dépens des produits de l'hydrolyse est celle d'ions complexes paraît expliquer le mieux ces phénomènes.

— Sur la solubilité du graphite dans le fer. Note de M. Georges Charpy.

D'après cette note, la solubilité du graphite dans le fer doit décroître avec la température et l'on doit considérer comme très probable la solubilité de 1 % de graphite dans le fer pur à la température de 1 000° C.

— Essai sur certaines solutions entre les poids atomiques des corps simples. Note de M. Delauney.

Il semble que le volume des poids atomiques (pour o = 16) soit de la forme ($A^2 : n$) dans laquelle A et n sont des nombres entiers. Cette expression permet, en effet, de représenter les poids avec exactitude. Ainsi on aurait :

Hélium	$2^2 : 1$	Potassium	$14^2 : 5$	Silicium	$16^2 : 9$
Mercure	$20^2 : 2$	Molybdène	$24^2 : 6$	Arsenic	$80^2 : 12$
Carbone	$6^2 : 3$	Glucinium	$8^2 : 7$	Brome	$39^2 : 19$

En outre, il apparaît que des corps ayant entre eux des analogies évidentes ont des diviseurs soit égaux ou voisins, soit en progression régulière :

Cadmium	$15^2 : 2$	Lithium	$13^2 : 24$	Glucinium	$8^2 : 7$
Mercure	$20^2 : 2$	Rubidium	$47^2 : 26$	Strontium	$35^2 : 14$
Zinc	$14^2 : 3$	Cœsium	$61^2 : 28$	Baryum	$62^2 : 28$

Cependant des corps qui se ressemblent ont quelquefois des n différents et d'autres, qui sont éloignés, ont le même n ou des n voisins. Cette difficulté semble disparaître si l'on substitue à la formule précédente, la formule plus générale $[(Aa)^2 . na^2]$, a étant un nombre entier. On peut ainsi, par exemple, rapprocher le sodium ($22^2 : 21$) et le potassium ($14^2 : 5$) en prenant pour ce dernier $a = 2$, ce qui le transforme en ($28^2 : 20$).

Les corps qui composent une même famille ont des diviseurs paraissant présenter de la régularité et de la symétrie :

Bore	$11^2 : 11$	Carbone	$12^2 : 12$	Fluor	$19^2 : 19$
Scandium	$23^2 : 12$	Zirconium	$33^2 : 12$	Brome	$39^2 : 19$
Yttrium	$34^2 : 13$	Silicium	$16^2 : 9$	Chlore	$45^2 : 57$
Lanthane	$80^2 : 18$	Titane	$17^2 : 6$	Iode	$85^2 : 57$
Aluminium	$25^2 : 23$	Cérium	$29^2 : 6$		

— Gaz occlus dans les aciers. Note de M. G. Belloc.

Les dégagements gazeux sont en relation étroite avec les points critiques du fer.

Au point de vue de la composition du gaz, on a affaire à des mélanges d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, d'hydrogène et d'azote. Comme on le savait déjà.

Au point de vue du volume total des gaz et du volume de l'acier, ce rapport a été beaucoup plus grand, toutes choses égales d'ailleurs, et a commencé beaucoup plus tôt (150° au lieu de 400°) dans les barrettes qui ont été expérimentées. Ces deux barrettes étaient faites du même acier, réduites en copeaux sur le tour. Pour l'une d'elles, les différentes passes ont été réunies, pour l'autre, elles ont été séparées.

Au point de vue de la répartition, les gaz sont très irrégulièrement distribués.

Au point de vue de l'état des gaz dans le métal solide, les expériences faites pour savoir s'il existait une tension de dissociation ont donné des résultats négatifs.

— Extraction des gaz contenus dans les métaux. Note de M. O. Boudouard.

Il est extrêmement difficile d'extraire les gaz contenus dans les fers et aciers ; un chauffage à 1 100° permet de recueillir encore une quantité importante de gaz variable suivant le degré de division du métal. Les quantités de gaz trouvées sont de l'ordre de grandeur des quantités de soufre et de phosphore existant ordinairement dans les fers et les aciers.

En outre, dans le vide, le fer commence à se volatiliser à 900° et le phénomène est extrêmement net à 1 100°.

— Recherche de l'acide tartrique dans les acides. Note de M. G. A. Le Roy.

Si l'on ajoute à de l'acide tartrique ou à un tartrate 10 à 20 fois son poids d'une solution au centième de résorcine dans l'acide sulfurique concentré on n'observe pas de coloration à froid, mais à chaud on voit une coloration rouge violacée intense prendre naissance. (Cette coloration ne prend-elle pas naissance seulement par l'action de l'acide sulfurique sur la résorcine ?)

— Synthèses au moyen des dérivés organométalliques mixtes du zinc. Constitutions des cétones β-acétoxylées. Note de M. E. Blaise.

Les méthodes chimiques ne peuvent conduire à aucune solution en ce qui concerne les cétones acétoxylées, aussi pour mettre en évidence l'existence d'une chaîne fermée, M. Blaise s'est-il attaché à la détermination des volumes moléculaires. Or, il a constaté que, pour les composés qui renferment réel-

lement une chaîne fermée lactonique ou oxydique, la diminution du volume moléculaire due à la fermeture de la chaîne est très notable. Au contraire, dans le cas des cétones β-acétoxylées, la variation de volume positive ou négative est de l'ordre de celle qu'on observe pour les corps normaux en chaîne ouverte. Les cétones β-acétoxylées doivent donc être considérées comme ayant la formule :

$$R - CH - CH^2 - CO - R'$$
$$|$$
$$O - CO - CH^3$$

— Sur la préparation des cyanures de méthyle et d'éthyle. Note de M. Auger.

Le cyanure de potassium à l'état de solution aqueuse a-t-il la formule isonitrile comme M. Guillemard l'a indiqué par le cyanure à l'état solide. Or, si l'on fait agir le cyanure de potassium sur les sulfates neutres, les sels de sulfates acides et les iodures diméthyle et d'éthyle, les résultats obtenus montrent que le cyanure réagit suivant la forme K. C : Az ; cependant une faible partie 1 $^0/_0$ au maximum est susceptible de réagir suivant la formule isomérique en donnant des carbylamines.

— Alcools aromatiques, réactions nouvelles. Note de M. R. Fosse.

L'oxhydryle du xanthydrol et du dinaphtopyranol possède la faculté de se combiner à 1 atome de H méthylénique : des acides malonique et cyanacétique, des β-dicétones ; des éthers β-cétoniques et de l'éther cyanocétiques. 1 molécule d'eau prend naissance en même temps qu'un composé pyrylméthylénique. L'oxhydryle du benzhydrol p-p-tétraméthyldiaminé est capable de s'éliminer sous forme d'eau, en prenant 1 atome de H méthylénique aux β-dicétones, aux éthers β-cétoniques et maloniques. On obtient ainsi des dérivés méthyléniques-tétraméthyldiaminobenzhydrilés. L'oxhydryle du benzhydrol lui-même peut disparaître sous forme d'eau en s'unissant à 1 atome d'H méthylénique des éthers β-acétoniques, des β-dicétones. Il se forme un dérivé tétrasubstitué de l'éthane par soudure du benzhydryle au radical méthylénique. L'oxyhydryle des différents carbinols diarylés secondaires se comporte comme celui du benzhydrol.

— Euphorbiacées nouvelles de l'Afrique centrale et occidentale, recueillies par M. Auguste Chevalier. Note de M. Beille.

— Variations dans le coquelicot (*Papaver rheas* 4). Note de M. L. Blaringhem.

— Sur l'existence d'une peroxydiastase dans les graines sèches. Note de MM. Brocq-Rousseu et Edmond Gain.

— Action du champ magnétique de haute fréquence sur le *Penicillium*. Note de M. Pierre Lesage.

— Sur l'origine de l'anthocyanine déduite de l'observation de quelques insectes parasites des feuilles. Note de M. Marcel Méronde.

— Migrations marines de la truite commune. Note de M. A. Cligny.

— La castration parasitaire des Etoiles de mer mâles par un nouvel infusoire. *Orchitophrya stellarum*. N. g. N. sp. Note de M. Casimir Cépède.

— Des variations de la longueur de l'intestin chez la grenouille. Note de M Emile Yung.

— Action sur le cœur de certains ions métalliques introduits par électrolyse dans l'organisme. Note de M. Jean Gautrelet.

— Présence de tréponèmes pâles de Schaudinn dans l'appendice d'un fœtus hérédo-syphilitique. Note de M. Ch. Fouquet.

— Au sujet de la possibilité d'établir le diagnostic de la mort réelle par la radiographie. Note de M. Ch. Vaillant.

— Sur un cas de dédoublement du thalweg d'une vallée par l'intervention d'une coulée volcanique (Sardaigne). Note de M. Deprat.

Séance du 23 décembre. — M. le Président annonce la mort de M. Janssen, membre de la section d'astronomie et de lord Kelvin, associé étranger.

Lord Kelvin était entré à l'Académie au titre d'associé étranger en 1877. L'Angleterre lui a fait des obsèques nationales. MM. Darboux, Becquerel et Lippmann représentaient l'Académie des Sciences. Lord Kelvin a été à la fois l'un des plus remarquables théoriciens de la science de l'énergie et un électricien praticien des plus avérés, on lui doit un électromètre absolu d'une extrême sensibilité. Il fut en 1845 l'élève de Regnault et Liouville, il eut connaissance à cette époque du célèbre mémoire de Sadi Carnot sur « la puissance motrice du feu » qui lui a révélé, disait-il les « résultats si pratiques et si profondément ultra-théoriques de son génie pénétrant ».

M. Janssen était le doyen de l'Académie des sciences ; il l'était par la date de sa nomination, s'il ne l'était pas par l'âge. Il s'occupa beaucoup de la constitution de l'atmosphère coronaire du soleil. C'est à lui que l'on doit la création de l'observatoire de Meudon. Il s'occupa surtout d'astronomie physique.

— Sir George Darwin est nommé membre correspondant pour la section de Géographie et Navigation en remplacement de M. Bienaymé décédé, par 44 suffrages contre 1 attribué à lord Brassey.

— M. le Ministre du commerce et de l'industrie invite l'Académie à dresser une liste de trois candidats à la chaire de métallurgie et travail des métaux, vacante au Conservatoire national des Arts et Métiers par suite du décès de M. A. Le Verrier.

— M le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance les ouvrages suivants :

1° *Leçons sur la viscosité des liquides et des gaz*, par Marcel Brillouin, seconde partie : *Viscosité des gaz. Caractères généraux des théories moléculaires* ; 2° *Le plateau central nigérien*. Note de M. Louis Desplagnes ; 3° *Etudes de paléontologie tunisienne. Céphalopodes des tertiaires secondaires*, par L. Pervinquière.

— Observations du passage de Mercure sur le soleil les 13-14 novembre 1907 à l'Observatoire d'Aoste Italie. Note de M. Amann.

— Sur la compensation d'un pendule composé électro-magnétique pour blockhaus et pour sous-marin. Note de M. Louis Dunoyer.

— Sur les diélectriques liquides. Note de M. Louis Malclès.

L'équilibre électro-statique que l'on obtient instantanément pour les liquides conducteurs est le même que celui qu'on atteint lorsque nous substituons au liquide conducteur un liquide diélectrique à résidu, on attend un temps suffisant pour que la charge lente ne subisse plus d'accroissement sensible.

— Les conditions de rendement maximum pour les appareils téléphoniques. Note de MM. Henri Abraham et Devaux-Chardonnel.

— Applications de la méthode des densités limites aux vapeurs organiques. Note de M. Ph.-A. Guye.

Au point de vue pratique, on se retrouve en présence de ce dilemme déjà signalé : ou la notion de constante des gaz parfaits est une fiction contraire à l'expérience, ou bien les méthodes d'extrapolation qui donnent le coefficient A_0^1 sont insuffisantes. La notion de gaz parfait a été si fructueuse qu'on hésite à l'abandonner bien qu'elle paraisse fuir, comme un mirage, devant les vérifications de plus en plus exactes que l'on fait. Dans le doute, il est préférable de conclure provisoirement que *ni les extrapolations paraboliques de M. Daniel Berthelot, ni l'extrapolation graphique de mesures de compressibilité effectuées pourtant jusque par des pressions de 40 ou 70 millimètres ne permettent de vérifier rigoureusement le principe des densités limites ;* cela revient à faire crédit à ce principe jusqu'à ce que l'on ait mesuré les compressibilités ou les densités sous des pressions inférieures à 40-70 millimètres. En attendant, il faut chercher à corriger les résultats donnés par la formule usuelle des densités limites : cette correction pour les gaz permanents à 0° est possible. Il est probable qu'elle le sera aussi dans les autres cas, dès que les données expérimentales seront plus nombreuses.

— Influence de la température sur les propriétés optiques des corps dissous. Note de M. Chèneveau.

L'indice d'un corps dissous, varie peu avec la température, la variation de la constante optique et du pouvoir réfringent moléculaire d'un corps dissous sous l'influence de la température semble surtout provenir du changement de volume de la solution et paraît se produire dans le même sens que la variation de température. Quant à la dispersion du corps dissous où à la dispersion moléculaire, elle est en première approximation indépendante de la température. Ces conclusions semblent démontrer que les corps dissous présentent au point de vue optique, des propriétés plus simples que les corps solides et liquides.

— Recherche et dosage du nickel en présence de quantités quelconques de cobalt, de fer et de manganèse. Note de M. Emm. Pozzi-Escot.

On dissout le minerai, on précipite les alcalino-terreux par le sulfate d'ammonium, on filtre, concentre, ajoute un large excès de solution saturée de molybdate d'ammonium, on ajoute du chlorure d'ammonium, on chauffe à 80-90°, pendant quelques minutes puis on abandonne 1 heure au refroidissement en agitant et si on peut, on refroidira à la glace. Tout le nickel est précipité à l'état de molybdate double d'ammonium et de nickel, ainsi que la presque totalité du fer. Le précipité est repris par l'eau et soumis à l'ébullition, on ajoute du chlorure d'ammonium et on précipite le fer par l'ammoniaque, le nickel reste en solution. A ce procédé on peut faire certaines objections : s'il y a du phosphate comment séparer l'acide phosphorique, puis le manganèse lui aussi précipite en petite quantité il est vrai, par conséquent il reste en solution quand on reprend par l'eau et à l'ébullition et quand on précipite le fer par l'ammoniaque en présence de chlorure d'ammonium.

— Sur la nature de quelques éléments et méta-éléments phosphorescents de sir W. Crookes. Note de M. G. Urbain.

Sir William Crookes a attribué certaines bandes spectrales à des éléments nouveaux, tantôt à des méta-éléments dont il est difficile de saisir la définition ; parfois elles sont attribuées aux uns et aux autres simultanément. Parmi les terres rares du gadolinium sir William Crookes a signalé l'existence des éléments $Cr\beta$, $Cr\zeta$, $Cr\alpha$, *ionium incognitum*, qu'il considère csmme distincts et qu'il caractérise chacun par une bande de phosphorescence particulière. En examinant à l'état de sulfates anhydres les terres du fractionnement compris entre le gadolinium et le tertiaire, M. Urbain a retrouvé toutes ces bandes. En première analyse, les variations relatives d'éclat de ces bandes dans ces divers produits semblent donner aux conclusions de sir W. Crookes une apparence de confirmation. Toutefois, l'examen des autres genres de spectres n'autorise en aucune manière à conclure à la présence d'éléments nouveaux dans ces mélanges, ni à faire supposer que le terbium, qui joue dans le sulfate de gadolinium le rôle de matière phosphorescente active, soit complexe. D'autre part, dans la position de l'un des fractionnements, on observait un spectre très complexe, on ne pouvait guère déceler par la spectrographie de la fraction suivante, plus riche en terbium, que la bande $d = 486$, les bandes attribnées par sir W. Crookes à des éléments ionium incognitum, s'internant dans la fraction précédente avaient complètement disparu dans celle-ci. L'hypothèse d'une séparation aussi tranchée dans deux termes consécutifs d'un fractionnement de terres de ce groupe est tout à fait inadmissible. Les phénomènes observés par M. Urbain et par sir W. Crookes ne résultent pas d'une scission du terbium dont la phosphorescence aurait mis eu évidence les constituants échelonnés par le fractionnement. Ils puisent leur origine dans les variations spectrales que les substances phosphorescentes manifestent d'une façon si générale, quand elles sont mélangées en proportions variables avec le diluant nécessaire à la manifestation de phosphorescence.

En conséquence, il leur est inutile d'admettre que les terres rares phosphorescentes sont constitués par des mélanges d'éléments pour interpréter en variation des phosphorescences. Les spectres de phospho-

rescence varient avec la composition chimique des mélanges qui les émettent, comme d'ailleurs, quoique à un moindre degré les autres genres de spectres d'émission.

— Sur un nouveau sulfate de chrome. Note de M. Paul NICOLARDOT.

Une solution contenant 100 grammes de sulfate violet de chrome a été soumise à l'ébullition, puis maintenue au bain-marie au contact de carbonate de baryum. Il n'a pas été possible de saturer plus du sixième de l'acide sulfurique. La liqueur séparée du sulfate et du carbonate de baryum a été abandonnée à elle-même dans un cristallisoir ; à la longue, elle a formé un vernis incristallisable. Ce vernis desséché sur l'acide sulfurique jusqu'à poids constant n'a rien perdu dans le vide. Le produit obtenu répondait à la formule $(Cr^2O^3)(SO^3)^{2,5}(H^2O)^{7,5}$. La dissolution de ce sulfate ne précipite pas par le chlorure de baryum ni par le phosphate de sodium

— Sur l'influence des acides et des bases sur la fixation des colorants acides et basiques par la laine. Note de MM. PELET, JOLIVET et ANDERSEN.

En bain acide,le ponceau cristallisé (colorant acide) est absorbé par la laine en quantité d'autant plus grande que l'acide est plus fort. la quantité fixée en bain neutre est faible, en bain alcalin presque nulle. Le bleu de méthylène (colorant basique) donne l'inverse ; en solution acide, l'absorption est d'autant plus faible que l'acide est plus fort ; en bain neutre la fixation est plus considérable ; en bains alcalins, elle est maximum. Ces faits s'expliquent par l'hypothèse de l'électricité de contact et sont conformes à la théorie colloïdale de la teinture.

— Ethers glycidiques et aldéhydes dans la série de la naphtaline. Note de M. Georges DARZENS.

L. α-naphtylméthylcétone, dont la semi-carbazone fond à 232-233° se condense avec le monochloracétate d'éthyle en présence de l'éthylate de sodium sec pour donner l'α-naphtylméthylglycidate d'éthyle de formule :

$$\begin{matrix} \alpha\,C^{10}H^7 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C - CH - CO^2C^2H^5 \quad (\text{pont } O \text{ entre } C \text{ et } CH)$$

liquide visqueux bouillant à 165-170° sous 4 millimètres. Cet éther se saponifie en donnant un acide qui se décompose nettement par distillation dans le vide en acide carbonique et en aldéhyde-α-naphtylméthylacétique :

$$\begin{matrix} \alpha\,C^{10}H^7 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH - COH$$

Cet aldéhyde bout à 131-132° sous 4 millimètres, sa semicarbazone fond à 209-210°. La β-naphtylméthylcétone, dont la semicarbazone fond à 235-237°, donne un éther glycidique bouillant à 175-180° sous 3 millimètres dont l'acide se dédouble par distillation dans le vide en gaz carbonique et β-nahptylméthylacétaldéhyde fusible à 53° ; sa semicarbazone fond à 134-135°.

— Sur un isomère de la spartéine, l'isospartéine. Note de MM. MOUREU et VALEUR.

L'isospartéine dérivée de l'α-méthylspartéine est une base huileuse bouillant à 177°,5-179° sous 16 millimètres de pression, $\alpha_D = -25°,01$, D à 17,4 = 1,02791, indice de réfraction 1,53319 à 17°, sa composition est représentée par la formule $C^{15}H^{26}Az^2$ qui est celle de la spartéine. C'est une base *bitertiaire* saturée ; elle ne réduit pas le permanganate en liqueur acide. Traitée par l'acide iodhydrique, suivant la méthode de Herzig et Meyer, elle ne fournit point d'iodure de méthyle, elle n'est donc pas méthylée à l'azote.

— Observations sur la formation des graines d'aleurone pendant la maturation de la graine. Note de M. J. BEAUVERIE.

— Observations sur la formation de la chlorophylle chez les végétaux supérieurs aux différentes intensités lumineuses Note de M. W. LUBIMENKO.

L'optimum d'éclairement pour la production de chlorophylle est inférieur à l'intensité lumineuse maximum du jour. Ce fait montre qu'une plante verte peut s'adapter à une lumière affaiblie en augmentant sa production de chlorophylle.

— Sur la constance de la composition des sucs végétaux obtenus par des extractions successives. Note de M. G. ANDRÉ.

— Action de la tyrosinase sur quelques corps voisins de la tyrosine. Note de M. Gabriel BERTRAND.

Les seuls corps, parmi ceux examinés, qui soient oxydables par la tyrosinase renferment un oxhydrile phénolique. C'est donc sur ce point de la molécule que doit porter l'oxydation diastasique.

— Action excito-sécrétoire de la branche interne du spinal sur l'estomac et le pancréas. Note de MM. LESBRE et MAIGNON.

— La radiographie des organes abdominaux permet-elle le diagnostic de la mort réelle ? Note de M. BÉCLÈRE.

Il n'existe pas, dans la netteté plus ou moins grande des images radiographiques, pendant la vie ou après la mort, une différence essentielle et caractéristique, mais seulement des différences de degré, variables avec le degré d'immobilité et de réplétion gazeuse du tube digestif, quelle que soit, d'ailleurs, la nature des gaz qui le remplissent.

— Propriétés physiologiques des bacilles tuberculeux chlorés. Note de MM. MOUSSU et GOUPIL.

— Contribution à l'étude de l'influence des traumatismes sur la localisation de la tuberculose. Résultats de traumatismes articulaires chez les lapins tuberculisés par la voie digestive. Note de MM. RODET et JEANBRAU.

— L'Allier miocène. Un gisement de vertébrés miocènes près de Moulins. Note de M. Ph. Glangeaud.
— Sur les fossiles de la tuilerie de Soumailles, commune de Dardailhan. Note de M. G. Vasseur.
— L'agout, tributaire de l'Aude et la vallée du Lhers mort. Note de M. J. Blayac.
— Recherche sur le potentiel terrestre. Note de M. Nodon.

Séance du 30 décembre. — M. Bouchard est élu vice-président pour l'année 1908.
— MM. Maurice Lévy et Bornet sont élus membres de la Commission administrative pour l'année 1908.
— M. H. Becquerel fait hommage à l'Académie des Comptes rendus des séances de la quatrième Conférence générale des poids et mesures qui s'est réunie sous sa présidence, en octobre 1907, à Paris, et d'un rapport sur les récents progrès du système métrique présenté par Ch.-Ed. Guillaume à la Conférence.
— M. le Secrétaire perpétuel fait connaître un vœu émanant du Bureau des Longitudes, relatif à l'application correcte du système métrique.
— Sur la greffe des plantes à acide cyanhydrique. Note de M. L. Guignard.
Lorsqu'une plante à glucoside cyanhydrique est greffée sur une autre plante totalement dépourvue de ce composé ou inversement, il n'y a aucun transport du glucoside ni du greffon dans le sujet ni du sujet dans le greffon.
Chez celles des Rosacées qui possèdent, comme caractère physiologique commun, la faculté d'élaborer des glucosides cyanhydriques, la migration de ces substances n'a lieu entre les individus associés par le greffage qu'autant que ces individus représentent deux espèces d'un même genre et renferment le même glucoside. Malgré les échanges de matières qui s'effectuent pour la nutrition et le développement chez les plantes greffées, certains principes organiques restent localisés dans l'un ou dans l'autre des conjoints.
— Sur quelques exemples d'un raisonnement collectif chez les abeilles. Note de M. Gaston Bonnier.
— Sur les déterminations récentes du volume du kilogramme d'eau. Note de M. René Benoit.
En adoptant la moyenne générale, le volume de 1 kilogramme d'eau pure, au maximum de densité et sous une pression de 760 millimètres est donc, d'après l'ensemble des mesures récentes, 1,000028 dm^3 avec une incertitude probable d'une ou deux unités environ sur le dernier chiffre. En d'autres termes, le kilogramme serait représenté par la masse d'un cube d'eau pure à son maximum de densité qui aurait pour arête 1,000009 dm.
— M. Bigourdan présente, de la part de M. le Prof. A. Riccò, directeur de l'Observatoire royal de Catane, une partie du *Catalogo astrofotografico*, publiée par lui.
— M. R. Zeiller fait hommage à l'Académie d'un mémoire intitulé : *Les progrès de la paléobotanique et l'ère des gymnospermes.* Lord Brassey est nommé membre correspondant pour la section de géographie et navigation, en remplacement de M. Oudemans décédé, par 39 suffrages, M. Neumayer ayant obtenu 1 suffrage.
— L'auteur du mémoire présenté au concours du prix Vaillant, pour 1907, avec l'épigraphe : Barré de Saint-Venant, demande l'ouverture du pli cacheté joint au mémoire. Ce pli, ouvert en séance par M. le Président, contient le nom de M. Stanislas Zaremba, professeur à l'Université de Cracovie.
— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, l'ouvrage suivant :
Exposition coloniale de Marseille, 1906. *Les ressources agricoles et forestières des colonies françaises*, par Henri Jumelle.
— *Table d'Uranus et de Neptune*, par Le Verrier. *Rectification de la théorie analytique. Tables nouvelles.* Note de M. A. Gaillot.
— Sur la théorie de la lune. Note de M. H. Andoyer.
— Sur les invariants différentiels rectoriels et la théorie des formes linéaires. Note de M. E. Waelsch.
— Sur la décomposition d'un nombre en une somme de puissances huitièmes d'entiers. Note de M. Edmond Maillot.
— Sur l'équation $\frac{d^2z}{dx^2} = \frac{dz}{dy}$. Note de M. E. Holmgren.
— Sur la définition de l'aire d'une portion de surface courbe. Note de M. E. Cartais.
— Sur les fonctions inverses des fonctions entières. Note de M. Pierre Boutroux.
— Sur la statique de la ligne déformable. Note de MM. Eugène et François Cosserat.
— Sur les variations des bandes d'absorption des sels de didyme et d'erbium dans un champ magnétique. Note de M. Jean Becquerel.
La variabilité des bandes d'absorption dans un champ magnétique primitivement observée dans le corps possédant les bandes les plus fines, la xénotime, puis plus difficilement dans la tysonite, a permis d'étendre les premiers résultats à d'autres cristaux (paresite, apetite), puis à divers sels solides ou dissous. La généralité du phénomène apparaît donc maintenant et on l'observerait sans doute dans la plupart des corps possédant l'absorption sélective si on pouvait abaisser la température suffissamment pour obtenir des bandes assez fines. L'agitation thermique semble, en effet, la principale cause de perturbation des mouvements des électrons absorbants.
2° Le changement de période, sous l'influence du magnétisme, des corpuscules produisant une bande a paru, dans les expériences, actuellement réalisées, indépendant de la température ainsi que des conditions qui modifient plus ou moins la bande considérée. La grandeur du déplacement d'une bande dans un champ déterminé semble donc une propriété caractéristique du système oscillant. La variabilité du sens dans lequel se déplacent les bandes correspondant à des vibrations circulaires de même sens est un résultat remarquable et inattendu. L'hypothèse d'une inversion du sens du champ à l'intérieur de certains atomes ou de l'existence de corpuscules chargés positivement a été émise. Plusieurs physiciens

ont accepté celle de l'inversion ; mais elle soulève bien des difficultés et l'invariabilité des déplacements ne semble pas favorable à cette manière de voir. Il serait prématuré d'affirmer aussi bien que de nier l'existence des électrons positifs. Toutefois, il n'est pas sans intérêt de remarquer que si les phénomènes magnéto-optiques, dans les cristaux et les sels des terres rares, avaient été observés avant la découverte de la radioactivité et de l'effet de Zeeman, personne n'eut alors hésité, en rapprochant ces phénomènes de l'effet de Hall, à affirmer l'existence simultanée d'électrons positifs et négatifs possédant des masses de même ordre de grandeur.

— Spectrophotométrie, viscosimétrie et signes électriques des solutions. Note de M. Charles Henry.

— Chaleur spécifique et champ moléculaire des substances ferromagnétiques. Note de M. Pierre Weiss.

— Réduction électrolytique de l'indigo. Note de M. Henri Chaumat.

De l'indigo en poudre très fine est intimement mélangé à une poudre conductrice quelconque en grains un peu plus grossiers, du graphite en poudre par exemple Le mélange dont est fait chaque grain de graphite est plus ou moins enrobé d'indigo. Ce mélange est tassé autour d'une âme conductrice en charbon, dans un sac de toile Le tout constitue une électrode qu'on relie au pôle négatif d'une source et qu'on plonge dans la dissolution aqueuse de carbonate de soude. L'anode est dans un autre compartiment du voltamètre et peut être quelconque. Dans ces conditions, la réduction se produit et l'on peut obtenir facilement, dans le compartiment cathodique, une solution très concentrée d'indigo blanc avec un rendement de 30 à 40 °/₀ rapporté à la quantité d'électricité.

— Données thermochimiques relatives aux composés chlorés dérivés de la base de Millon. Note de M. H. Gaudechon.

— Nouveau mode d'hydratation du pinène. Note de MM. Ph. Barbier et V. Grignard.

On dissout 1 kilogramme de pinène gauche français récemment purifié dans 1 kilogramme d'acide acétique cristallisable et à ce mélange on ajoute 100 grammes d'une solution aqueuse d'acide benzène-sulfonique à 50 °/₀. L'addition de l'acide sulfonique détermine, dans ce mélange, la formation de deux couches de volumes à peu près égaux ; on agite, la couche inférieure diminue en même temps que la température s'élève ; après 45 minutes d'agitation, le mélange est homogène et le thermomètre indique une température de 65° environ. On laisse reposer 12 heures, on traite par l'eau pour séparer l'acide acétique. La partie insoluble dans l'eau est lavée, desséchée et soumise à une rectification sous pression réduite. La partie la plus abondante est le terpinéol qui donne des cristaux fusibles à 35°. La solution d'acide benzènemonosulfonique à 50 °/₀, agitée avec le pinène pur, réagit sur ce carbure en donnant une petite quantité de terpinéol, beaucoup de polymères et un peu d'hydrate de terpine.

— Sur la cétone dérivée du β-hexahydrocarvacrol. Note de M. Léon Brunel.

En oxydant par l'acide chromique le β-carvacromenthol, en solution dans l'acide acétique, on le transforme en cétone correspondante, la carvacromenthone $C^{10}H^{18}O$. On isole cette dernière en additionnant la liqueur acétique d'un grand excès de solution saturée de sulfate de sodium ; la cétone se sépare, on l'extrait à l'éther. C'est un corps mobile, incolore, à odeur de cumin, de densité, 0,908 à 0°, ne cristallisant pas à — 10°, bouillant à 221-221°,5 sous pression normale. Elle donne une oxime fusible à 104°,8 et produisant, par hydrogénation, la menthylamine $C^{10}H^{19}AzH^2$ correspondante, bouillant à 210-211° sous pression normale. La semicarbazone de la carvacromenthone fond à 161-164°. C'est un mélange de deux semi-carbazones fusibles, l'une à 173° et l'autre à 135-136°.

La β-carvacromenthone ne possède pas le pouvoir rotatoire, il en est de même pour les dérivés indiqués.

— Sur deux modes d'individualisation de l'albite dans le massif de microorganite de Genis (Corrèze). Note de M. Jacques de Lapparent.

— Sur une méthode générale de recherches microchimiques et son application à l'étude de la répartition des saponines chez les végétaux. Note de M. R. Combes.

On traite les coupes végétales par l'eau de baryte saturée, la saponine est précipitée, puis on lave et on traite par le bichromate de potassium à 10 °/₀ qui précipite le baryum à l'état de chromate insoluble dans les cellules contenant de la saponine.

— Sur le thé des colonies françaises. Note de M. J. Dybowski.

Les thés indochinois sont un peu plus riches en caféine que les thés de Ceylan et ils sont surtout moitié moins riches en tanin. Les thés de Madagascar ne sont pas aussi riches en caféine et un peu plus riches en tanin que ceux d'Indo-Chine.

— L'adaptation au milieu marin, l'*Orchitophrya stellarum*. Infusoire parasite des testicules des Etoiles de mer. Note de M. Cépède.

— Le chlorure d'éthyle dans le sang au cours d'une anesthésie. Note de MM. Lucien Camus et Maurice Nicloux.

— Tétanisation saccadée. Note de M. Wedensky.

— Carte ostréicole des côtes de Vendée. Note de M. Guérin.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE ROUEN

Séance du 13 décembre 1907

Lecture est donnée de deux plis cachetés :

L'un, déposé par M. A. Dubosc, sur les charbons à filtration. Ce pli traite d'un sujet analogue à celui de M. de Perceval, qui a été examiné dans la dernière séance du Comité. Le Comité demande la publication des deux plis au *Bulletin* ; l'autre, de M. Daniel Fauquet, sur le mercerisage et le débouillage simultanés du coton en flottes à haute température. M. Michel fait remarquer que, du point de vue théorique, ce procédé serait très intéressant ; un grave inconvénient est que le parement du coton se dissout et s'accumule dans la solution alcaline, qui devient en peu de temps inemployable.

Une discussion s'engage ensuite sur la température de la glace artificielle et de la glace de Norwège. Laquelle est la plus froide ? Là-dessus les avis semblent partagés. M. E. Blondel dit que, dans les glacières, la glace est toujours maintenue au-dessous de — 12° ; d'autre part, la glace de Norwège a été exposée, dans son lieu d'extraction, à des températures encore plus basses ; par contre, elle subit un long transport qui doit modifier sa température. Ce qui est certain, c'est que la glace artificielle est moins dense, qu'elle fond plus vite et par conséquent refroidit plus rapidement. M. Blondel propose de convier ultérieurement les membres du Comité aux Glacières de Normandie, pour y effectuer quelques expériences afin d'élucider cette question intéressante.

M. O. Piequet rend compte de l'examen qu'il a fait de la « Technologie der Appretur », de M. le Dr Gauswindt. Le côté pratique de cet ouvrage est à signaler à tous ceux qui s'occupent de la question complexe des apprêts.

M. G.-A. Le Roy, récemment promu Directeur du Laboratoire municipal de Rouen, laboratoire agréé par l'Etat pour le service de la répression des fraudes dans les départements de la Seine-Inférieure, de l'Eure et du Calvados, lit une note sur le fonctionnement de ce laboratoire.

M. Le Roy lit également une note sur un procédé pour rechercher l'acide tartrique (ou les tartrates) dans les cidres, où ces produits sont trop souvent introduits frauduleusement. Le Comité demande l'impression de cette note au *Bulletin* avec tirage à part de 100 exemplaires.

M. Labarre rend compte de la lecture qu'il a fait de deux fascicules de M. Paul Nicorladot, qui lui avaient été confiés.

NÉCROLOGIE

Lord Kelvin.

C'est sous le nom plus modeste de sir William Thomson que le grand physicien anglais a acquis sa réputation dans le monde savant. Fils d'un mathématicien distingué, James Thomson, il montra de bonne heure, des aptitudes très prononcées pour l'étude des sciences. Encore enfant, il fut lauréat de l'Université de Glasgow. Quelques années plus tard, à l'âge de 18 ans, alors qu'il étudiait à Cambridge, il se fait connaître par une importante étude sur l'analogie qui existe entre la théorie de la conductibilité calorifique dans les corps solides et celle de l'attraction électromagnétique.

L'activité de lord Kelvin s'est surtout portée dans le domaine de la physique théorique ; dans cette partie de la science, il a fait des découvertes fondamentales. Il faut aussi reconnaître pourtant que dans le domaine de la pratique, quand il a fallu établir des appareils de mesure, il a montré un talent extraordinaire.

En ce qui concerne la théorie des phénomènes calorifiques et thermodynamiques, il a fait des travaux de tout premier ordre. Rappelons, parmi ceux-ci, l'expérience qu'il fit avec Joule pour montrer la force attractive qu'exercent entre elles les molécules gazeuses. Cette expérience, fondamentale au point de vue de la théorie des gaz, qui n'eût, pour le moment, aucune conséquence pratique, a permis, quarante ans plus tard, à Linde de réaliser la liquéfaction de l'air en grandes quantités et d'arriver à la liquéfaction et à la solidification de l'hydrogène, puis d'amener l'hélium à l'état liquide.

Lord Kelvin s'occupa également avec succès de magnétisme et d'électricité. En observant que la décharge d'un condensateur, opérée dans certaines conditions, donnait naissance à des oscillations, il préparait la voie aux recherches de Hertz qui amenèrent la découverte de la télégraphie sans fil. L'électromètre à quadrants est bien connu de tous, aussi suffit-il, ici, de citer son nom ; l'invention de l'anneau de garde, du siphon recorder et les nombreuses découvertes relatives à la télégraphie sous-marine ont donné à Lord Kelvin une place d'honneur parmi les électriciens, car il fut le premier qui différencia les ondes électriques qui se propagent à la façon des ondes sonores, des courants qui obéissent aux lois de Ohm.

Il savait, d'une façon merveilleuse, passer du domaine de la théorie dans celui des faits et montrer avec habileté des relations entre des données abstraites et les choses de la vie. Pour en donner une idée, il n'y a qu'à remettre en mémoire qu'il sût, de ce fait, que la température du sol augmente de 1° quand on s'enfonce de 25 mètres, déduire que le temps qu'avait dû mettre à se refroidir la couche de lave formant la croûte terrestre était d'environ 100 000 000 d'années.

William Thomson obtint le titre de sir en 1855 et, plus tard, en 1892, celui de lord Kelvin.

Il s'est éteint le 17 décembre 1907, à l'âge de 83 ans, après une existence des plus laborieuses et des plus fécondes pour la science.

Depuis Newton, l'Angleterre n'a pas eu d'esprit scientifique plus pénétrant.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

CINQUANTE-DEUXIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXII[e] — I[re] PARTIE

Livraison 795 MARS Année 1908

ÉTUDE SUR LES EAUX-DE-VIE ET LES ALCOOLS

Par **M. A. Gardrat.**

Associé des Distilleries des Deux-Sèvres.

I. — Erreurs constatées dans les analyses d'eaux-de-vie.

Tous les négociants qui ont eu à se rendre compte de la concordance des analyses d'une même eau-de-vie par plusieurs chimistes ont constaté des différences tellement fortes, qu'elles sont invraisemblables.

Cette question est *de la plus haute importance.* Il s'agit, en effet, de savoir si, pour des différences de quelques unités, on peut intenter des procès qui auraient les plus graves conséquences.

Dans cet esprit et dans l'intérêt général, nous avons fait une expérience, en prenant les précautions qui rendent les résultats indiscutables.

Nous avons donc envoyé un échantillon d'une *même* eau-de-vie, parfaitement homogène, à quatre chimistes jouissant de la plus juste notoriété, sans aucun esprit de critique. Nous avons voulu seulement démontrer la fragilité des résultats d'analyse, et poser la question de savoir quelles sanctions pouvaient être appliquées à de pareils résultats.

Ces quatre analyses ont été faites :

1° Par M. Girard, directeur du Laboratoire municipal de Paris ;

2° Par M. Xavier Roques, expert près les Tribunaux, ancien collaborateur de M. Girard, et membre de la Commission chargée du règlement d'administration publique de la loi sur les fraudes.

Ces Messieurs, par leur haute compétence, affirmée par leurs travaux, leurs publications spéciales, étaient tout désignés pour fournir les résultats comportant le maximum de certitude ;

3° Par M. le docteur de Blarez, le très savant et très honorable professeur de chimie à la Faculté de médecine de Bordeaux, ayant fait sur les analyses d'eaux-de-vie des recherches personnelles et publié des travaux qui font autorité ; chimiste-expert près les Tribunaux, chimiste de la ville de Bordeaux, chimiste-expert du Syndicat des vins et spiritueux de la Gironde ; on ne saurait trouver, en dehors de Paris, plus de science unie à plus de conscience et d'habileté professionnelle ;

4° Par M. Baudoin, pharmacien à Cognac, directeur d'un laboratoire public et municipal, un de ceux où se fait le plus grand nombre d'analyses d'eaux-de-vie. Si M. Baudoin n'a pas tous les titres scientifiques des chimistes sus-nommés, il a pour lui, ce qui est beaucoup, une très grande pratique de ces analyses spéciales, qu'il fait journellement ; sa grande compétence ne peut donc être discutée.

Ceci étant dit pour expliquer que nous avons recherché de hautes capacités scientifiques, donnant de la valeur aux résultats ; une question de personnes ne saurait se poser en cette circonstance. Il n'y a dans ce qui suit que des chiffres, dont nous faisons ressortir avec impartialité le désaccord, sans dire où est la vérité.

Nous avons reçu les bulletins d'analyses et nous transcrivons textuellement, sans indiquer le nom des chimistes auxquels s'appliquent ces bulletins d'analyses. Nous désignons chaque chimiste par un numéro, dans le but d'éviter de faire intervenir toute question personnelle :

Analyses de l'Eau-de-Vie P n° 7

	Bulletin du chimiste N° 10	Bulletin du chimiste N° 11	Bulletin du chimiste N° 12	Bulletin du chimiste N° 13
Acidité	42,85	28,8	26,4	30,9
Aldéhydes	17,71	10,1	11,5	7,9
Furfurol	1,51	2,9	3,3	2,0
Éthers	128,13	132,0	154,0	168,9
Alcools supérieurs	142,85	142,0	208,0	177,0
Coefficients	333,05	315,8	403,2	386,7

Afin de mettre en évidence les différences, nous avons fait un second tableau. Dans la première colonne se trouvent les résultats les plus élevés pris dans ces analyses d'une *même* eau-de-vie ; dans la seconde colonne, les résultats les moins élevés ; dans la troisième, les différences de dosages résultant des deux colonnes précédentes (ces différences devraient être nulles). Afin d'apprécier plus exactement l'importance de ces différences, nous avons recherché combien elles représentaient pour cent de chaque matière dosée, en les comparant aux chiffres de la seconde colonne, c'est-à-dire aux résultats les moins élevés. En consultant le tableau, on voit que ces différences varient de 31,8 % à 124 %.

	Maximum	Minimum	Différences	Différence par rapport au minimum
Acidité	42,85	26,40	16,45	62,3 %
Aldéhydes	17,71	7,90	9,81	124,2 »
Furfurol	3,30	1,51	1,79	118,5 »
Éthers	168,90	128,13	40,77	31,8 »
Alcools supérieurs	208,00	142,00	66,00	46,4 »
	440,76	305,94	134,82	44,07 %

Un fait nous frappe : c'est que, dans les analyses n° 10 et n° 11, le chiffre des alcools supérieurs est *identique* ; or, c'est ordinairement ce dosage qui donne lieu aux différences les plus marquées. Afin de voir s'il n'y avait pas un cas fortuit dans l'identité de ces résultats, nous avons envoyé à chacun des mêmes chimistes un échantillon d'une deuxième eau-de-vie marque « 4 D », différente de la première. En cas de différence dans ces nouveaux résultats, il était intéressant de voir si, sur un troisième échantillon, l'écart resterait proportionnel au précédent. Dans ce cas, cela proviendrait d'une manière d'opérer propre à chaque opérateur.

Ou bien il se pourrait que les résultats n'eussent aucun rapport entre eux, ce qui infirmerait l'exactitude des analyses.

A cet effet, il fut envoyé, à chacun des deux chimistes, une eau-de-vie marque « 3 B ».

Nous avons fait venir un huissier, qui assista à toutes les opérations comme la première fois, et en dressa procès-verbal de constat, en présence de témoins, en date du 8 mars 1906, enregistré à Melle le 12 mars. Nous jugeons inutile de publier cette pièce, mais nous la tenons à la disposition de qui voudrait la consulter, ainsi que toutes les autres pièces mentionnées dans cette note.

Nous donnons ci-contre le résultat de ces deux analyses séparément, en faisant suivre chaque analyse d'un tableau des maxima et des minima des différences et du tant pour cent des différences par rapport au minima.

Il ressort surabondamment de ces chiffres que l'identité des résultats sur les alcools supérieurs était *fortuite*.

Analyse Eau-de-Vie 4 D

Bulletin du chimiste N° 10		Bulletin du chimiste N° 11	
	Degré		Degré
	85°		85°,25
Acidité	45,88	Acidité	50,40
Aldéhydes	44,70	Aldéhydes	22,20
Furfurol	1,88	Furfurol	1,00
Ethers	336,47	Ethers	296,60
Alcools supérieurs	86,27	Alcools supérieurs	74,00
Coefficients	515,20	Coefficients	444,20

	Maximum	Minimum	Différences	Différence par rapport au minimum
Acidité	50,40	45,88	4,52	9,80 %
Aldéhydes	44,70	22,20	22,50	101,30 »
Furfurol	1,88	1,00	0,88	88,00 »
Ethers	336,47	296,60	39,87	13,40 »
Alcools supérieurs	86,27	74,00	12,27	16,60 »
Coefficients	519,72	439,68	80,04	18,20 %

Analyse Eau-de-Vie 3 B

Bulletin du chimiste N° 1	Degré 85°	Bulletin du chimiste N° 2	Degré 84°,5
Acidité	61,76	Acidité	67,2
Aldéhydes	23,29	Aldéhydes	9,6
Furfurol	1,28	Furfurol	0,5
Ethers	212,42	Ethers	151,4
Alcools supérieurs	215,68	Alcools supérieurs	96,0
Coefficients	514,43	Coefficients	324,7

	Maximum	Minimum	Différence	Différence par rapport au minimum
Acidité	67,2	61,76	5,44	8,8 %
Aldéhydes	23,29	9,6	13,69	142,5 »
Furfurol	1,28	0,5	0,78	156,0 »
Ethers	212,42	151,4	61,02	40,3 »
Alcools supérieurs	215,68	96,0	119,68	124,6 »
Coefficients	519,87	319,26	200,61	62,8 %

Conclusions. — Nous avons dit que nous ne recherchions qu'une comparaison de chiffres ; les tableaux parlent d'eux-mêmes et plus éloquemment que tout commentaire.

II. — Etudes sur l'évaporation des éthers.

Si nous avons posé cette question d'analyses en termes si précis, c'est que nous l'étudions nous-mêmes depuis longtemps. Nous avons reconnu plusieurs causes d'erreurs et y avons remédié.

Dans le cours de ces études, faites à notre laboratoire, nous avons déterminé différents points qui sont d'un intérêt général, et nous croyons être utiles au commerce en publiant un travail sur l'*Evaporation des éthers* des eaux-de-vie mises en contact avec l'air.

Faits apparents dans le coupage d'une eau-de-vie. — Toutes les personnes qui s'occupent d'eaux-de-vie ont remarqué le dégagement d'odeur qui se produit quand on coupe des eaux-de-vie avec de l'eau ; l'odeur est d'autant plus intense que le degré s'abaisse jusque vers 30 degrés.

En dégustant à l'odorat l'eau-de-vie coupée, laissée dans un verre à déguster, on constate que l'odeur s'atténue de plus en plus. Dans les produits à fort terroir, ce terroir s'évanouit, et des eaux-de-vie extrêmement odorantes finissent par devenir presque neutres.

C'est là un fait connu de tous, mais qu'est-ce qui se passe dans ce coupage des eaux-de-vie et leur exposition à l'air ? Y a-t-il modification, oxydation, acétification des éléments, ou l'un et l'autre ?

Nous avons fait une série d'analyses résumées dans le tableau ci-après. Nous avons expérimenté trois sortes d'esprits de vins naturels :

1° Le plus chargé d'éthers que nous ayons sous la main (794 grammes à l'hectolitre) ;
2° Un esprit de vin fortement chargé (255 grammes à l'hectolitre) ;
3° Un esprit assez peu chargé d'éthers (111 grammes).

On les a examinés, soit purs, soit coupés à 50° et 40°. Pour les exposer à l'air, on a versé les liquides dans des séries de verres à déguster, forme tulipe, à ouverture étroite, 30 centimètres cubes dans chaque verre, comme pour la dégustation, mais sans remuer le liquide, sans secouer

les verres. L'exposition à l'air dans le laboratoire a duré cinq minutes, un quart d'heure, une heure, quatre heures ; voici les résultats :

Durée de l'exposition à l'air	Esprit tel quel à 89°,5	Esprit réduit à 50°	Esprit réduit à 40°	Durée de l'exposition à l'air	Esprit tel quel à 85°,5	Esprit réduit à 50°	Esprit réduit à 40°
Témoin.	794,45	778,72	749,22	1 heure.	631,24	619,88	552,58
5 minutes . . .	—	—	709,89	4 heures	556,51	448,36	338,23
15 » . . .	—	678,43	673,41				

Durée de l'exposition à l'air	Esprit tel quel à 83°,5	Esprit réduit à 50°	Esprit réduit à 40°	Durée de l'exposition à l'air	Esprit tel quel à 83°,5	Esprit réduit à 50°	Esprit réduit à 40°
Témoin.	255,04	255,04	246,62	1 heure.	237,88	219,20	196,02
15 minutes . . .	255,04	237,88	227,64	4 heures	220,77	200,23	173,31

Durée de l'exposition à l'air	Esprit tel quel à 85°,5	Esprit réduit à 50°	Esprit réduit à 40°	Durée de l'exposition à l'air	Esprit tel quel à 89°,5	Esprit réduit à 50°	Esprit réduit à 40°
Témoin.	111,04	111,04	111,04	1 heure.	105,87	88,51	84,39
15 minutes . . .	111,04	111,04	109,09	4 heures	90,57	63,81	53,52

Ces pertes d'éthers ont dépassé de beaucoup nos prévisions. Ils s'évaporent d'autant plns vite qu'ils sont en quantité plus importante et que le degré s'abaisse davantage. Cela était à prévoir, les éthers étant très solubles dans l'alcool et peu solubles dans l'eau. Plus on abaisse le degré, plus on diminue la solubilité de l'éther dans le liquide spiritueux. Cet éther a donc dans ce cas une plus grande tendance à se séparer de la masse et à s'évaporer.

Dans le premier cas, l'évaporation est tellement rapide que, pendant le temps nécessaire pour dédoubler le liquide au degré fixé et commencer le dosage, soit quelques minutes, il y a une perte importante. Le témoin à plein degré contient 794 d'éthers ; à 50° il n'en contient plus que 778, et à 40° 749. On voit d'ailleurs qu'en 5 minutes d'exposition à 40°, il part 40 grammes d'éthers à l'hectolitre.

Pour le deuxième cas, l'évaporation est moins rapide. On a pu préparer le premier témoin sans pertes, mais le troisième témoin n'avait déjà plus le même dosage.

Dans le troisième cas, le premier et le deuxième témoin restent au même dosage, même l'échantillon à 50° pendant un quart-d'heure. En 4 heures d'exposition à 40°, l'eau-de-vie a perdu plus de moitié des éthers.

Conclusions pratiques de ces expériences. — Ces résultats indiquent les soins qu'il faut prendre dans la manipulation des eaux-de-vie. Il est dangereux de les exposer à l'air dans les opérations de coupage, filtrage, dépotage, etc... Si dans certaines installations récentes, toutes les manipulations se font en vases clos, il n'en est pas ainsi dans des matériels de chais encore très nombreux. Cela peut rendre compte de différences qui paraissaient inexplicables.

Nous avons examiné un des cas extrêmes ; nous avons fait d'autres expériences en grand, faisant tomber l'eau-de-vie d'une pipe dans l'autre, par un robinet et d'une hauteur de 75 centimètres, soit librement, soit en faisant éclabousser la veine liquide sur une planche, recommençant plusieurs fois et dosant les pertes d'éthers.

De même nous avons exposé des eaux-de-vie dans des bacs ayant 1,50 m. de diamètre, sans aucun mouvement, nous avons noté partout des pertes importantes que nous ne détaillons pas pour ne pas allonger inutilement cette note.

Conclusions au point de vue chimique. — Ces résultats mettent en lumière des causes de pertes dans les analyses. En effet, on recommande avec raison de couper les eaux-de-vie à 50° avant de les distiller et de les analyser. Si les analyses ne sont pas faites promptement, si les liquides restent exposés à l'air, on voit quelles causes d'erreurs on rencontre. Ce chiffre d'éthers, tant qu'il ne s'agit pas d'eaux-de-vie en bouteilles ou en fûts clos, est un chiffre fragile, soumis à bien des variations : c'est ce qui ressort de la dernière partie de cette étude.

Valeur de nos analyses d'éthers. — On peut nous faire une objection et nous dire : Vous constatez de bien grosses différences dans les analyses des chimistes les plus réputés. Etes-vous donc plus certains de vos résultats ? Si les chiffres cités ne représentent pas une valeur absolue, ils représentent du moins une valeur relative incontestable, toutes les analyses ayant été faites exactement dans les mêmes conditions, et chaque résultat correspondant à plusieurs analyses concordantes, car nous ne faisons jamais une analyse unique.

L'analyse des éthers repose sur une réaction précise et la constance dans nos dosages nous permet de publier avec confiance les résultats de nos travaux, exécutés à notre laboratoire, sous la surveillance très sérieuse de notre directeur, M. Ricard.

Nous ne parlons pas des phénomènes d'oxydation, d'acétification que nous avons constatés. mais qui sont peu importants par rapport à ce qui précède.

Il est à remarquer que le récent règlement d'administration publique donnant les méthodes officielles d'analyse ne tient aucun compte de ce phénomène d'évaporation rapide des éthers pendant la manipulation. Il ne faut donc pas s'étonner des incohérences que l'on continue à constater dans les analyses.

III. — Observations montrant les causes des grandes différences dans les analyses des alcools supérieurs.

Il est des points encore mal établis : nous voulons parler de l'analyse des alcools supérieurs ; les points de comparaison manquent de fixité. On nous a indiqué comme dosage d'alcools supérieurs la mention *traces* dans les eaux-de-vie qui en contenaient une forte dose, constatée par d'autres chimistes. C'est une question que nous étudions, mais qui n'est pas encore au point.

Principe des analyses des alcools supérieurs. — La quantité globale d'alcools supérieurs contenus dans une eau-de-vie est appréciée à l'aide d'une liqueur type d'alcool isobutylique qui sert de terme de comparaison.

Si donc on n'est pas sûr d'obtenir constamment une liqueur type toujours identique, on ne peut avoir aucune confiance dans les résultats de l'analyse.

Comparaison des liqueurs types titrées. — Nous avons voulu nous rendre compte de l'exactitude du titrage de ces liqueurs, et pour cela nous avons demandé des liqueurs titrées à deux maisons françaises et à une maison étrangère, les plus réputées, fournissant les laboratoires des Administrations publiques. Nous avons demandé le titrage ordinairement employé pour ces sortes d'analyses, soit 0,500 gr. d'alcool isobutylique pur par litre d'alcool pur à 50°.

Nous avons comparé ces trois liqueurs entre elles, en dénommant chacun des fournisseurs par les lettres A, B, C, et en prenant comme témoin la liqueur type A, lui attribuant la valeur 100. Les deux autres ont donné les résultats suivants :

A étant pris pour	100 parties d'alcool isobutylique
B donne	30 » » »
C »	69,5 » » »

Comparaison des alcools isobutyliques purs. — Pour renouveler l'expérience sous une autre forme, nous avons demandé aux trois mêmes maisons de l'alcool isobutylique pur, de façon à faire nous-mêmes les liqueurs titrées : nous aurions dû retomber sur les mêmes résultats que précédemment. Prenant toujours le même terme de comparaison, c'est-à-dire la liqueur type titrée fournie par A, nous avons trouvé que les alcools isobutyliques purs donnaient les résultats suivants :

	Liqueur type de A étant prise %
L'alcool isobutylique pur de A donne	64,75
» » » B »	93,36
» » » C pas encore dosé.	—

La comparaison entre les deux tableaux précédents nous montre que le fournisseur A, qui nous avait adressé la liqueur titrée la plus pure, nous fournit l'alcool isobutylique pur à un moins grand degré de pureté que le fournisseur B.

Recherche de la pureté d'un alcool isobutylique présenté comme pur. — Reconnaissant que ces produits ne sont pas à l'état de pureté, nous avons fait une distillation fractionnée de l'alcool isobutylique fourni par B, et au lieu d'observer une température constante d'ébullition, devant se tenir entre 106° et 107°, nous avons constaté que l'ébullition commençait à 106° pour se terminer à 109°.

Si on compare à la liqueur type de A le premier, le cinquième et le dixième, on obtient les résultats suivants :

	La liqueur type de A étant prise pour 100 parties
Le premier 1/10 de l'alcool isobutylique de B donne	86 parties
Le cinquième 1/10 » » » »	96 »
Le dixième 1/10 » » » »	91 »

Il faut remarquer que l'ensemble de ces trois analyses correspond à notre titrage de l'alcool isobutylique pur B du tableau précédent.

Cet alcool isobutylique, prétendu pur, ne l'est donc pas, puisqu'il se fractionne en des parties qui sont plus pures ou moins pures que l'échantillon moyen.

En présence des résultats incohérents ci-dessus, il ne faut donc pas s'étonner des différences excessives que l'on remarque dans le dosage des alcools supérieurs.

Nous continuons nos études sur ce sujet. En attendant, nous rappelons que le récent règlement d'administration publique donnant les méthodes officielles d'analyses ne fournit aucun renseignement précis sur la liqueur type d'alcool isobutylique qu'il conviendrait d'employer pour arriver à quelque concordance dans les résultats. Dès lors, rien d'étonnant à ce que ces résultats continuent à présenter des incohérences.

IV. — La composition des eaux-de-vie et l'appréciation des chimistes.

Pour les eaux-de-vie dont nous avons donné les analyses, les appréciations des chimistes étaient celles-ci :

Eau-de-vie P N° 7	Analyse N° 10.	— Composition équilibrée d'une eau-de-vie de vin.
	Analyse N° 11.	— Composition d'une eau-de-vie pur vin.
	Analyse N° 12.	— Caractères d'une eau-de-vie de vin de composition normale.
	Analyse N° 13.	— Alcool de vin à goût d'alambic prononcé.
Eau-de-vie 4 D	Analyse N° 10.	— Le chimiste s'étonne de trouver si peu d'alcools supérieurs avec autant d'éthers.
	Analyse N° 11.	— Composition d'une eau-de-vie de vin très riche en éthers.
Eau-de-vie 3 D	Analyse N° 10.	— Eau-de-vie de vin dont les éléments sont bien équilibrés.
	Analyse N° 11.	— Composition d'une eau-de-vie pur vin.

Variations dans les éléments. — Il s'agissait bien d'eaux-de-vie naturelles. Pour l'une d'elles, un chimiste faisait des réserves, parce qu'elle ne rentrait pas dans le fameux coefficient. Nous avons des preuves multiples de différences énormes daus la composition d'eaux-de-vie naturelles. Nous avons analysé des eaux-de-vie naturelles ayant six fois autant d'éthers que d'alcools supérieurs. Dans le cas où la quantité de ces éthers n'aurait pas été déterminée avec une exactitude absolue, cette exactitude était au moins relative ; d'autres eaux-de-vie donnent dans les mêmes conditions d'analyses des quantités d'alcools supérieurs doubles des éthers. Cela n'est pas spécial à notre laboratoire, et des viticulteurs des plus sérieux et des plus honorables nous ont montré des analyses de leurs produits présentant les mêmes anomalies.

Opinion des chimistes. — Un propriétaire-viticulteur fit observer ce qui précède à l'un de nos plus grands chimistes, qui répondit en chimiste et non en bouilleur-distillateur. Le bouilleur-distillateur se préoccupe de faire une eau-de-vie excellente, ayant une grande valeur, et ne vise pas dans son travail un résultat d'analyse. Le bouilleur-distillateur auquel nous faisons allusion, propriétaire dans un grand cru et de première compétence, nous a déclaré qu'il distille tous les vins avec leur lie, comme cela s'est toujours fait dans sa région ; il est exact qu'ailleurs on distille aussi des vins clairs. Il coupe, suivant la qualité, la tête et la queue, d'après la dégustation.

Le chimiste examine cette eau-de-vie,commence par dire que ce n'est pas de l'eau-de-vie de vin. Sur l'affirmation de l'honorable propriétaire, il dit alors que l'on distille d'une façon anormale, qu'il faut se garder de distiller sur la lie, que l'on a coupé trop de tête, laissé trop de queue, etc.

Valeur de la composition chimique.— Cette divergence d'opinions montre l'erreur. L'eau-de-vie n'est pas un produit chimique, c'est le bouquet qui en fait toute la valeur. Une eau-de-vie très commune, mais admirablement constituée d'après l'analyse, se vendra couramment de 45 à 50 francs les 60°, tandis que des eaux-de-vie exquises, de très grande valeur, seront contestées comme pureté ou déclarées anormales. Ce sont là des faits que l'on discute entre soi, mais sans en saisir suffisamment le public et surtout ceux qui se chargent d'imposer leur jugement, de très bonne foi sans doute, mais bien à tort.

Entre deux eaux-de-vie de composition chimique *identique,d'après les analyses dites commerciales*, l'une peut être de qualité nulle, de prix infime, l'autre d'un bouquet délicieux et d'un prix très élevé. Ou bien si l'une a des éléments de bouquet en quantité beaucoup plus considérable, il est fort possible que ce soit la mauvaise eau-de-vie ; cela est même probable. Que conclure ? C'est que l'eau-de-vie n'est pas un *produit chimique*, c'est une boisson dont *le prix s'apprécie uniquement par la dégustation.* Le goût et la composition varient d'une commune à l'autre, d'une année à l'autre, sans parler des différences de maturité du raisin, de distillation, etc.

Il n'y a donc pas lieu d'attribuer aux analyses et aux délimitations de territoire l'importance que quelques-uns voudraient y attacher. Quels que soient la composition chimique et le lieu d'origine, si une eau-de-vie a de grandes qualités à la dégustation, elle sera très estimée, tandis que tous les certificats possibles n'ajouteront rien au bouquet d'une eau-de-vie défectueuse et dépréciée.

Conclusions. — Quoi qu'il en soit, et comme conclusion, les bouilleurs-distillateurs feront bien de continuer à distiller en vue d'obtenir une bonne eau-de-vie, plutôt qu'une bonne analyse. Ils continueront ainsi à maintenir le renom de leurs produits, et les chimistes se laisseront convaincre.

EMPLOI DES MINERAIS DE SOUFRE DE SICILE POUR LA PRÉPARATION DE L'ACIDE SULFURIQUE

Par **M. G. Oddo.**

Dans la crise grave du soufre que traverse la Sicile, due, comme on le sait, à l'entrée presque imprévue dans le commerce, et pour une large part, du soufre de la Louisiane, le 3 août dernier j'ai indiqué, à S. E. le Ministre de l'agriculture, de l'industrie et du commerce d'Italie, que pour ouvrir un nouveau et large marché au produit sicilien et surmonter la crise même, il convenait de mettre directement dans le commerce le minerai de soufre en le destinant à la préparation de l'acide sulfurique. Cet emploi, disais-je, permettra la concurrence aux pyrites de fer dans cet immense champ de la production industrielle, qu'elles détiennent aujourd'hui presque exclusivement, concurrence qu'il serait impossible de soutenir avec le soufre libre, en raison des grandes pertes qu'entraîne son extraction et, par suite, de son prix de revient élevé.

Le Ministre, accueillant immédiatement ma proposition avec un vif intérêt, m'a fourni en peu de jours plusieurs tonnes de minerai pour le soumettre à un contrôle expérimental au point de vue industriel.

J'ai effectué mes expériences en août et septembre derniers, dans deux grandes fabriques d'acide sulfurique : la première est annexée au *Regio Dinamitificio militare sur le Liri* avec fours Maletra et chambres de plomb ; la seconde est annexée à l'Usine de produits azotés pour l'agriculture de *Torre dei Passeri*, dans les Abruzzes, avec fours Herreshoff et le procédé de contact.

Les résultats obtenus sont vraiment surprenants. Il suffit de dire qu'en travaillant pendant plusieurs jours exclusivement avec du minerai de soufre, pour chaque tonne de ce dernier qui renfermait 31,75 % de soufre, j'ai obtenu 1,1/3 tonne d'acide sulfurique des chambres, c'est-à-dire presque le rendement théorique, qui aurait été de 1,5 tonne environ.

Avec les modifications faciles, et n'entraînant aucun frais, que j'ai improvisées pour adapter au minerai de soufre les mêmes fours employés pour les pyrites, modifications qui avec quelques autres ont fait l'objet de deux types de fours brevetés décrits plus loin, le soufre est brûlé complètement (résidu 0,03 %) et il ne s'en est perdu dans les chambres que 1,75 % avec les fours, Maletra et 0,75 % avec ceux d'Herreshoff, à l'état de sulfure ou de sulfate de calcium. Tous les industriels connaissent par contre les pertes de soufre très graves auxquelles est sujet l'emploi des pyrites, soit par la présence de zinc et de plomb en quantité plus ou moins notable, dont les sulfates ne sont pas décomposés à la température des fours, soit par celle du cuivre qui oblige, pour son extraction des cendres, à laisser une certaine quantité de soufre non brûlé, soit par un grillage incomplet dû à de l'inexpérience ou à toute autre cause, etc.

L'emploi du minerai de soufre présente des avantages de beaucoup supérieurs à ceux des pyrites : 1° parce que, ce qui les différencie, le soufre brûle complètement dans un seul étage des fours réduisant ainsi les frais de main-d'œuvre ou les dépenses d'énergie mécanique, pour le moins de moitié ; 2° parce qu'il simplifie notablement le premier établissement, surtout dans le procédé par contact ; puisque l'on obtient immédiatement, contrairement à ce qui a lieu avec les pyrites, un courant de gaz presque pur et plus riche d'environ un tiers en anhydride sulfureux ; 3° parce qu'il fournit un acide sulfurique exempt d'arsenic ou des autres impuretés ; 4° parce que l'on peut utiliser les cendres comme engrais calcaire ou pour la préparation de chaux et ciments, ou comme gravier, etc.

Le minerai présente encore des avantages sur l'emploi du soufre pur : en disposant les cendres chaudes dans les étages placés au-dessous de celui où se fait la combustion, ou en faisant circuler sur celles-ci, en zigzag, l'air, ce dernier s'échauffe avant d'arriver à l'étage de la combustion ; par suite, le courant de gaz sortant du four est chauffé à plus de 400° et permet le fonctionnement régulier de la tour de Glover dans son intéressant travail de concentration et de dénitrification — ce que l'on n'obtient pas, au contraire avec les fours à soufre seul.

Pour tous ces avantages, je ne crois pas téméraire d'affirmer que, même en achetant l'unité de soufre du minerai de Sicile une fois et demie le prix de celle des pyrites, les industriels du monde entier, qui ne possèdent pas des pyrites ou n'en ont pas dans le voisinage de l'usine, rouveront toujours avantage à préférer le minerai de soufre aux pyrites pour la préparation de l'acide sulfurique. D'autre part, ce prix établi, en tenant compte de tous les frais de production, transport, etc., on voit facilement que les producteurs de minerai en Sicile retireront de sa vente directe un bénéfice pour le moins égal à celui qu'ils auraient en vendant sur place le soufre libre cristallisé, au prix de 90 francs la tonne, avec cette différence que le minerai trouvera une très grande consommation, tandis que le soufre libre a perdu une grande partie du marché mon-

dial par suite de la grave concurrence des soufres de la Louisiane, qui a provoqué la crise actuelle ; il y en a d'ailleurs déjà une grande surproduction, bien que son prix soit descendu à 80 francs la tonne.

J'ai obtenu dans mes études un résultat vraiment inattendu : le minerai de Sicile est beaucoup plus riche en soufre qu'on ne le pense ordinairement, par suite des jugements empiriques qui dominaient jusqu'à présent dans cette industrie, basés sur le rendement en soufre libre d'un mètre cube de minerai, plutôt que sur des déterminations directes. Sur 31 centres de minerais des plus importants, dont les rendements se trouvent mentionnés dans l'étude de Baldacci « Sur la constitution géologique de la Sicile », et parmi lesquels on compte celui de Trabonella (Caltanisetta) qui m'a fourni les matériaux de mes expériences, en multipliant les rendements de chacun par le rapport entre le pourcentage et le rendement du dit minerai, on en trouve 21 ayant du minerai à plus de 30 $^0/_0$ de soufre libre, soit de 50 à 30 $^0/_0$, et seulement un avec moins de 20 $^0/_0$ de soufre qui, selon le nouvel emploi que j'ai proposé, sera payé d'ici peu unité par unité. On a ainsi toute la gamme de la teneur en soufre que l'on rencontre dans les pyrites, avec la différence essentielle que, dans ces dernières, il est combiné au fer et, par suite, brûle difficilement, et que les variétés qui possèdent moins de 30 $^0/_0$ sont, pour cette raison, inutilisables ; au contraire, dans le minerai de soufre, le métalloïde est à l'état libre, il brûle facilement et l'on pourra utiliser les minerais même pauvres que jusqu'à présent il ne convenait pas d'employer pour l'extraction du soufre ; les plus riches sont propres à l'exportation dans le monde entier, y compris l'Amérique, où par les conditions spéciales des gisements, enterrés sous des bancs épais de sable renfermant de l'eau et très mobiles, l'on est obligé d'employer le procédé d'extraction Frasch qui donne seulement du soufre libre presque pur et non minéral.

La richesse des minerais à pourcentage élevé de soufre garantit aux industriels que l'on pourra remplir ponctuellement et rapidement tous les engagements que les producteurs siciliens contracteront avec les fabriques d'acide sulfurique et, en général d'anhydride sulfureux, italiennes ou étrangères.

Tout par suite nous pousse à croire que cette nouvelle et grande industrie, qui pourra être avant-courrière de plusieurs autres en Italie et dans les Etats voisins, ne tardera pas à avoir une vie prospère, avec un notable bénéfice pour tous les fabricants d'acide sulfurique et de toutes les industries qui ont besoin de courants d'anhydride sulfureux, principalement si ce dernier doit être pur.

Les faits expérimentaux que j'ai recueillis se trouvent exposés dans une relation que j'ai présentée à S. E. le Ministre de l'Agriculture, de l'Industrie et du Commerce d'Italie. Cette relation renferme, en outre, des comparaisons sur la façon dont se comportent de même les pyrites dans les diverses phases de la préparation de l'acide sulfurique et les considérations financières qui s'y rapportent. Elle sera intégralement publiée dans le *Bulletin officiel* de ce ministère. Mais comme ce bulletin n'est pas suffisamment répandu dans le monde industriel, je suis, dès maintenant, en mesure de fournir un extrait imprimé à tous les industriels qui m'en feront la demande ; d'autre part, cette même relation paraîtra sous peu dans la *Gazzetta Chimica Italiana.*

Je me bornerai seulement ici à donner dans la note suivante la description des fours brevetés que je propose pour l'emploi du minerai de soufre, en avertissant que je céderai l'usage du brevet, même gratuitement, après accord préalable, aux fabricants qui voudront immédiatement s'engager à employer le minerai de soufre de Sicile, poussé par le vif désir que j'éprouve de voir rapidement résolue la crise grave que traversent les nombreuses populations de mon île natale.

Fours à fonctionnement manuel ou mécanique pour la combustion des minerais de soufre au lieu des pyrites dans les fabriques d'acide sulfurique.

Aux innovations que l'expérience m'a suggéré d'introduire immédiatement dans les fours à étages, Maletra et Herreshoff, que j'ai employés dans l'étude précédente sur la façon dont se comporte le minerai de soufre pour la préparation de l'acide sulfurique, j'ai voulu donner une nouvelle forme tout à fait pratique et stable.

Cette dernière devait permettre une plus grande charge de minerai pour chaque four et en même temps exiger le moins de travail possible, manuel ou mécanique ; elle devait, de plus, permettre d'éviter définitivement le seul danger qui résulte expérimentalement de l'emploi du minerai de soufre pour la production du courant d'anhydride sulfureux en général, quelle que soit l'application à laquelle il est destiné, à savoir que, par suite d'une mauvaise construction ou conduite des fours, on atteint une température suffisamment élevée pour déterminer une décomposition notable du carbonate de calcium de la gangue en oxyde de calcium et anhydride carbonique, et par suite une perte de soufre dans les cendres à l'état de sulfure ou de sulfate de calcium plus grande que celle que j'ai eue moi-même.

Ces deux buts essentiels sont complètement atteints, en même temps que d'autres, avec les deux types de fours suivants que je propose.

Le premier est représenté par les figures 1 et 2 dans les deux sections orthogonales. C'est un four à travail manuel. Il comporte cinq compartiments dont le troisième, plus élevé, est destiné à l'introduction d'une forte charge de minerai ; sa sole a une épaisseur double de celle des autres, car elle renferme au milieu une chambre à circulation d'air dont les deux ouvertures d'entrée et de sortie sont en communication avec l'extérieur, comme le montre la figure 3 : ceci a pour but de maintenir la température de cette sole le plus bas possible pour empêcher la décomposition du carbonate de la gangue. Les deux compartiments au-dessous servent à compléter la combustion des vapeurs de soufre qui pourraient s'échapper du troisième étage et à permettre le dépôt de la poussière qui pourrait être entraînée par le courant et que l'on pourra ensuite enlever par des ouvertures pratiquées à cet effet. Les deux compartiments inférieurs sont destinés à recevoir les résidus provenant du troisième, dans le but d'échauffer le courant d'air qui les traverse avant d'arriver à ce troisième compartiment, et d'obtenir que les gaz sortant du four soient suffisamment chauds pour permettre le fonctionnement régulier de la tour de Glover. Un tube de dégagement permet la sortie des gaz dans le haut, et une herse dans le bas la sortie des cendres épuisées.

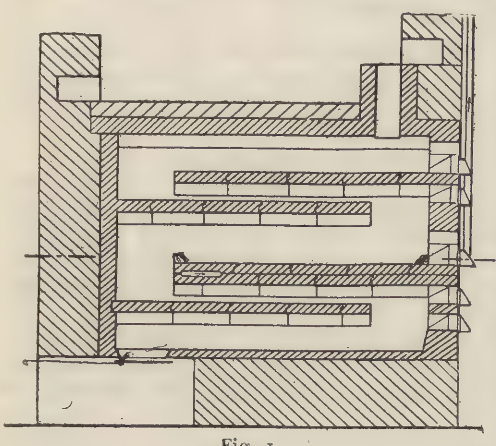


Fig. 1

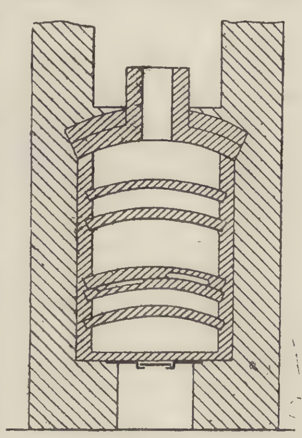


Fig. 2.

L'autre four est représenté par la figure 4 ; il est à fonctionnement mécanique, avec un axe central à circulation d'air à l'intérieur et mû par l'engrenage que l'on aperçoit. Il est à quatre étages dont les deux premiers restent vides pour remplir les deux buts que j'ai considérés dans le four précédent. Ici aussi on fait arriver le minerai dans le troisième compartiment, au moyen d'un entonnoir dont la conduite est externe et munie d'une petite ouverture pour éviter que le soufre du minerai qui le remplit n'obstrue le passage en fondant. La descente est réglée par le mouvement mécanique d'un petit piston. Quand le minerai, en morceaux de la grosseur d'une noisette, est arrivé au troisième compartiment, par le mouvement des deux peignes placés à l'intérieur et la disposition de leurs dents, de la périphérie où il brûle, il est porté vers le centre ; puis, là, à travers le trou de communication, il passe au quatrième compartiment où, par la disposition contraire des dents de deux autres peignes tournant aussi, il est conduit, du centre vers la périphérie, d'où il est amené à l'extérieur au moyen d'une valve à fonctionnement automatique.

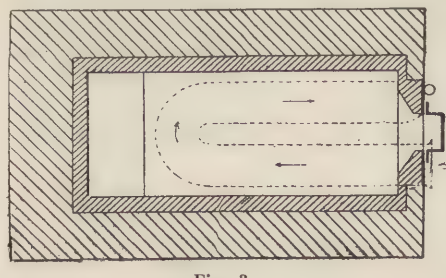


Fig. 3.

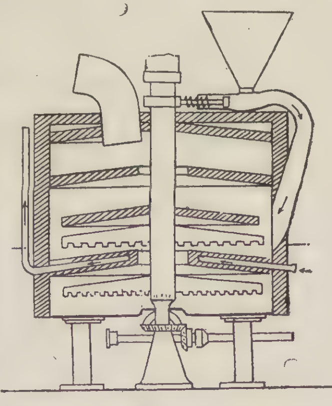


Fig. 4.

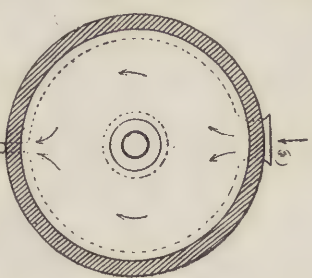


Fig. 5.

Dans ce four aussi la sole du troisième compartiment renferme une chambre à circulation d'air communiquant aux deux extrémités avec l'extérieur, comme le montre la figure 5, dans le seul but indiqué pour l'autre.

(Pavie, *Institut de chimie générale de l'Université*, janvier 1908.)

SUR UN NOUVEAU FOUR ÉLECTRIQUE A ARC

APPLICABLES AUX RECHERCHES DE LABORATOIRE

Par **MM. Louis Clerc** et **Adolphe Minet** [1].

Dans le cours de ses études sur la *Lampe Soleil* et sur les fours électriques qui en dérivent[2], l'un de nous avait constaté que la longueur d'un arc jaillissant dans une cavité ménagée au centre d'une masse réfractaire (chaux ou magnésie) atteint plusieurs centimètres pour des constantes électriques moyennes : 40 ampères, 50 volts, notamment.

En reprenant ces expériences, nous avons fait les deux observations suivantes :

1° Pour une force électromotrice constante (50 à 60 volts par exemple), on peut donner à l'arc une longueur *quelconque*, à condition de faire varier la section transversale de la cavité proportionnellement à une certaine puissance (plus grande que l'unité) de la longueur de l'arc, et, en même temps, l'intensité du courant proportionnellement à une autre puissance (plus petite que l'unité) de cette section. Les valeurs de ces puissances correspondent à une température de l'arc sensiblement constante ;

2° L'arc étant bien établi, on peut y introduire un creuset en substance réfractaire conductrice (charbon), ou non conductrice (chaux ou magnésie), sans que l'arc s'éteigne, ni que ses constantes électriques se modifient sensiblement.

Nous avons établi, en outre, un four électrique [3] sur ces bases.

Ce four est représenté, en coupe verticale, par les figures 1, 2 et 3, avec trois positions différentes du creuset.

Il se compose de deux corps principaux AA et F, de forme parallélépipédique, constitués d'une substance réfractaire (chaux ou magnésie).

Le corps AA est percé, suivant son axe vertical, de deux trous cylindriques : l'un, B, constitue l'enceinte proprement dite,

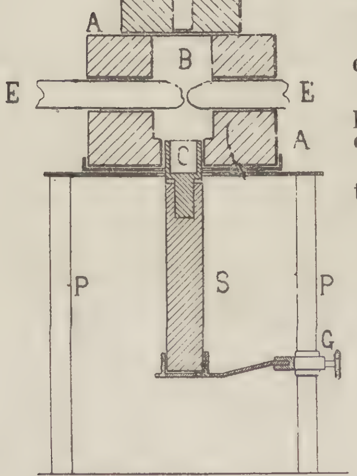


Fig. 1.

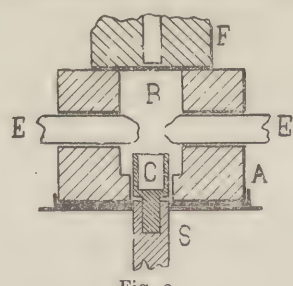


Fig. 2.

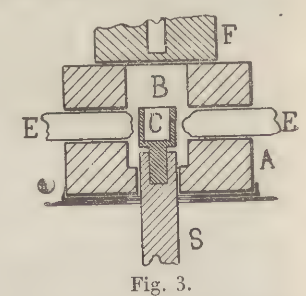


Fig. 3.

avec, comme dimensions : diamètre 3 centimètres ; hauteur 6 centimètres ; l'autre, d'un diamètre de 2 centimètres, en prolongement du premier, livre passage au creuset C, ou chambre de réaction, dont la capacité est de 2 centimètres cubes environ.

Le creuset est maintenu et dirigé dans l'axe par un support S, fait d'une substance réfractaire non conductrice (chaux ou magnésie) qui s'appuie sur un bras terminé par une glissière G, à vis d'arrêt, pouvant coulisser le long d'un des pieds P de l'appareil.

Le creuset, peut, de la sorte, subir un mouvement ascensionnel et occuper une position quelconque dans l'enceinte B, suivant l'écartement des électrodes EE, qui sont en charbon.

Observations. — 1° En employant des puissances électriques de 1 à 2 kilowatts, on peut effectuer, au moyen de ce four, les recherches par voie sèche, à toutes températures, depuis le rouge sombre, le creuset et les électrodes occupant les positions (*fig.* 1) jusqu'à la température de l'arc (*fig.* 3) ; 2° La capacité du creuset est suffisante dans tous les cas, puisque, suivant la densité des matières traitées, on peut opérer sur 2 à 40 grammes de ces matières ; 3° Avec des intensités de 30 à 40 ampères, l'arc se maintient malgré l'usure des charbons ; on peut, du reste, écarter les électrodes jusqu'à l'extrême limite sans qu'il s'éteigne, et lorsque, après avoir retiré complètement une électrode de l'appareil, on l'y introduit rapidement, *l'arc se rallume à distance* ; 4° Le courant dérivé par les parois du massif portées à la température de fusion de la magnésie est insensible.

(1) Nous publions cette note qui vient compléter les notices sur les fours électriques que nous avons publiées en 1895 et en 1905. Mais aujourd'hui, il y a quelque chose de changé puisque M. Louis Clerc peut publier dans les Comptes-Rendus de l'Académie des sciences, la description de son four et renvoyer à son brevet de 1881, chose qu'il n'avait pu faire jusqu'ici que dans le *Moniteur Scientifique* qui s'était chargé de rappeler son antériorité (N. D. L. R.).— (2) Louis Clerc.— Brevet belge, juillet 1881.

(3) La construction du four Clerc-Minet est confiée à la maison *Wiesnegg-Lequeux* de Paris.

LES POIDS ATOMIQUES DE HAUTE PRÉCISION DE SEIZE ÉLÉMENTS CHIMIQUES (1)

Par **M. G.-D. Hinrichs.**

Après avoir établi notre méthode nouvelle de haute précision par la détermination des poids atomiques de douze éléments d'importance fondamentale il suffira de donner sommairement la détermination des poids atomiques de seize éléments additionnels. De cette manière, nous aurons obtenus les poids atomiques de haute précision des vingt-huit éléments les mieux connus. Ce sera assez pour cette publication préliminaire.

La nouvelle liste de seize éléments se partage en deux groupes à huit éléments chacun :

1er *groupe. Eléments combinés avec l'oxygène*, directement en *binaires* (Bi, Pb, Hg, Fe, Te) ou bien indirectement en *tertiaires* (chlorates, bromates, iodates de potasse et d'argent). A ces huit éléments nous joignons la détermination fondamentale (déjà donné) de Dumas pour le carbone (diamant) et la détermination gravimétrique de M. Guye pour l'azote. Cela fera un total de *onze éléments* dont les lieux géométriques donnerons *le poids atomique de l'oxygène par l'intersection de ces onze lieux dans un seul point*, à très peu près. Cette application constituera une confirmation importante de toutes nos méthodes nouvelles.

Le 2e groupe comprendra deux sections de quatre éléments chacune :

a) Les éléments Mn, Co, Cd, In, pour lesquels l'école Néo-Stasienne de l'Amérique a fait le travail de laboratoire sans en pouvoir déduire la vraie valeur des poids atomiques (2) ;

b) Les éléments rares : Pt, Tb, Dy, Ra ; pour les trois derniers, le travail de laboratoire a été fait récemment par M. Urbain et par M. Curie à Paris.

Nous donnerons tous les faits essentiels dans une forme adoptée après beaucoup de tâtonnements, pour économiser l'espace sans perdre aucune donnée essentielle. On peut aisément faire toutes les constructions soi-même ; mais nous insérons celles qui sont les plus démonstratives et du plus haut intérêt.

I. — Eléments déterminés comme oxydes.

Le Bismuth : Bi = 208 exactement.

Travail de calcul

Rapport :

$$\frac{Bi^2}{Bi^2O^3} = \frac{416}{464} = 0{,}89655.$$

Constantes :

Axe	Elément	Poids atomique	Δ	δ
Z	O	16	— 58	1,72
X	Bi	208	+ 5	20,00

Equation :

$$-58z + 5x = 10e$$

d'où

$$z = 0{,}086x + q$$

$$q = -0{,}172e$$

Travail de laboratoire

Gutbier. — **1904**, *Moniteur Scientifique*, **1906**, p. 171.

Oxydations, 10 déterminations

Numéros	1	2	3	4	5
e	9	— 4	5	— 3	4
Numéros	6	7	8	9	10
e	1	— 5	0	— 9	4

moyenne : $e = +0{,}2$

maximum : (1) + 9 ; minimum : (9) — 9.

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, n° de novembre **1907**, p. 733.

(2) Hinrichs. — *Comptes rendus*, t. CXLIV, p. 973 (brome) ; t. CXLIV, p. 1343 (manganèse) ; t. CXLV, p. 58 (chlore).

Construction :

Pour $q = -10$ centimètres. Pour $q = -1$.

		δ	Produit : *millièmes*	
O	ζ — 9,9 cm.	1,72	— 17,028	— 1,703
Bi	ξ + 0,85 »	20,00	+ 17,000	+ 1,700

	e	q	Ecarts en millionièmes de O = 16	Ecarts en millionièmes de Bi = 208
Maximum	+ 9	— 1,548	— 2 640	+ 2 635
Moyenne	+ 0,2	— 0,034	— 58	+ 58
Zéro	± 0	± 0	± 0	± 0
Minimum	— 9	+ 1,548	+ 2 640	— 2 635

Le passage par le zéro, avec changement de signes, démontre le caractère accidentel des écarts. Le poids atomique du bismuth est donc 208 exactement.

Le Plomb : Pb = 207 exactement.

TRAVAIL DE CALCUL

Rapport :

$$\frac{Pb}{PbO} = \frac{207}{223} = 0{,}92825.$$

Constantes :

Axe	Elément	Poids atomique	Δ	δ
Z	O	16	— 40	2,5
X	Pb	207	+ 3	33,3

Equation :

$$3x - 40z = 10e$$

d'où

$$z = 0{,}075x + q$$

$$q = -0{,}250e.$$

TRAVAIL DE LABORATOIRE

BERZÉLIUS (1). — Réduction de l'oxyde, 4 déterminations, **1826**,

moyenne : $e = -1{,}25$,

1830, 5 déterminations,

moyenne : $e = +4{,}8$,

moyenne générale : $e = +1{,}78$.

(1) *Absolute At. Wghts*, **1901**, p. 76-85. Dans cet ouvrage les déterminations sont réduites aux rapports donnant les excès analytiques.

Construction :

Pour $q = -10$ centimètres. Pour $q = -1$.

		δ	Produit : *millièmes*	
O	ζ — 9,9 cm.	2,5	— 24,75	— 2,475
Pb	ξ + 0,9 »	33,3	+ 30,00	+ 3,000

	e	q	Ecarts en millionièmes de O = 16	Ecarts en millionièmes de Pb = 207
1826	— 1,25	+ 0,312	+ 773	— 936
Zéro	± 0	± 0	± 0	± 0
Moyenne	+ 1,78	— 0,44	— 1 089	+ 1 320
1830	+ 4,8	— 1,20	— 2 970	+ 3 600

Les écarts passant par le zéro montrent des erreurs expérimentales et démontrent que le poids atomique de plomb est 207 exactement.

Le Mercure : Hg = 200 exactement.

Travail de calcul

Rapport :

$$\frac{Hg}{HgO} = \frac{200}{216} = 0{,}92593.$$

Constantes :

Axe	Elément	Poids atomique	Δ	δ
Z	O	16	— 43	2,3
X	Hg	200	+ 3	33,3

Equation :

$$3x - 43z = 10e$$

d'où

$$z = 0{,}070x + q$$
$$q = -0{,}232e$$

Travail de laboratoire

Erdmann et Marchand [1]. — **1844**, 5 déterminations.

Numéros . . .	1	2	3	4	5
e	1	4	11	13	4

moyenne : $e = +6{,}6$

maximum : (4) + 13

minimum : (1) + 1

(1) *Absolute At. Wghts*, **1901**, p. 95-96.

Construction :

	Pour q = 10 centimètres.	δ	Produit : *millièmes* Pour $q = -1$.	
O	ζ — 9,95 cm.	2,3	— 23,22	— 2,322
Hg	ξ + 0,70 »	33,3	+ 23,33	+ 2,333

	e	*q*	Ecarts en millionièmes de O = 16	de Hg = 200
Minimum	+ 1	— 0,232	— 354	+ 355
Moyenne.	+ 6,6	— 1,531	— 3 555	+ 3 572
Maximum	+ 13	— 3,016	— 7 003	+ 7 036

Ici les observations ne passent pas par le zéro, mais le minimum s'en approche de très près.

Le Fer : Fe = 56 exactement.

Travail de calcul

Rapport :

$$\frac{Fe^2}{Fe^2O^3} = \frac{112}{160} = 0{,}70000.$$

Constantes :

Axe	Elément	Poids atomique	Δ	δ
Z	O	16	— 131	0,76
X	Fe	56	+ 37	2,70

Equation :

$$37x - 131z = 10e$$

d'où

$$z = 0{,}282x + q$$
$$q = -0{,}076e.$$

Travail de laboratoire

Svanberg et Norlin. — **1844**, 14 déterminations,

moyenne : $e = -6$.

Erdmann et Marchand. — **1844**, 8 déterminations,

moyenne : $e = +9$,

moyenne générale : $e = +1{,}5$.

Absolute At. Wghts, **1901**, p. 93-94.

Construction :

Pour $q = -$ 10 centimètres. Pour $q = -$ 1.

		δ	Produit : *millièmes*	
O	$\zeta - 9{,}63$ cm.	0,76	— 7,319	— 0,732
Fe	$\xi + 1{,}95$ »	2,70	+ 5,265	+ 0,527

	e	*q*	Ecarts en millionièmes de O = 16	Ecarts en millionièmes de Fe = 56
Erdmann Marchand	+ 9	— 0,684	— 510	+ 361
Moyenne générale	+ 1,5	— 0,114	— 83	+ 60
Zéro	± 0	∓ 0	∓ 0	± 0
Svanberg-Norlin	— 6	+ 0,456	+ 334	— 240
Richards-Baxter	— 43	+ 3,268	+ 2 392	— 1 722

Le passage par le zéro donne assurance que les écarts sont purement accidentels. Les valeurs de Richards et Baxter ont été considérées dans notre *Absolute At. Wghts*, **1901**, p. 93-94. Nous y reviendrons.

Le Tellure (1) : Te = 127,5 exactement

Travail de calcul

Rapport :

$$\frac{Te}{TeO^2} = \frac{127{,}5}{159{,}5} = 0{,}79937.$$

Constantes :

Axe	Elément	Poids atomique	Δ	δ
Z	O	16	— 100	1,00
X	Te	127,5	+ 13	7,70

Equation :

$$13x - 100z = 10e$$

d'où

$$z = 0{,}130x + q$$

$$q = -0{,}100e.$$

Travail de laboratoire

Gutbier (1). — **1904**, 8 déterminations.

Excès analytique

Maximum	+ 22
Moyenne	+ 14
Minimum	+ 7

(1) Erlangen. — *Sitzber, Phys. Med. Sozietät*, XXXVII, 270-311.

Construction :

Pour $q = -$ 10 centimètres. Pour $q = -$ 1.

		δ	Produit : *millièmes*	
O	$\zeta - 9{,}85$ cm.	1,00	— 9,85	— 0,985
Te	$\xi + 0{,}80$ »	7,70	+ 6,16	+ 0,616

	e	*q*	Ecarts en millionièmes de O = 16	Ecarts en millionièmes de Fe = 127,5
Maximum	+ 22	— 2,2	— 2 167	+ 1 896
Moyenne	+ 14	— 1,4	— 1 379	+ 862
Minimum	+ 7	— 0,7	— 690	+ 431
Zéro	± 0	∓ 0	∓ 0	± 0

(1) Tout récemment, M. James F. Norris (*Chem. News*, 1er février **1907**, du *Journal Am. Ch. Soc.*), a confirmé les résultats de M. Gutbier sur le nitrate de tellure. En même temps, M. Norris a démontré par des expériences décisives qu'il n'y a pas de « *Dvi-Tellure* » de Mendelejef.

Nous avons démontré (*True At. Wghts*, **1894**, p. 241-251) que les « *missing links* » entre Ag et Au, Sn et Pb, etc., etc., de Mendelejef n'existent que dans « *l'asem* » des vieux égyptiens.

L'Azote : Az = 14 = Az exactement.

Travail de calcul

Rapport :

$$\frac{Az^2}{Az^2O} = \frac{28}{44} = 0,63637.$$

Constantes :

Axe	Elément	Poids atomique	Δ	δ
Z	O	16	— 144	0,70
X	Az	14	+ 165	0,61

Equation :

$$165x - 144z = 10e$$

d'où

$$z = 1,146x + q$$

$$q = -0,069e.$$

Travail de laboratoire

Ph. A. Guye (1). — **1904.**

Numéros	1	2	3	4	5
e	14	9	14	— 12	38

Moyenne *e*. . . . . = + 13
Maximum (5). . . . . . + 38
Minimum (4). . . . . — 12
Excursion. 50

(1) *Comptes Rendus*, t. CXXXVIII, p. 1494, **1904.**

Construction :

Pour $q = -10$ centimètres. Pour $q = -1$.

		δ	Produit : *millièmes*	
O	ζ — 4,3 cm.	0,70	— 3,01	— 0,301
Az	ξ + 4,9 »	0,61	+ 2,989	+ 2,989

	e	q	Ecarts en millionièmes de O = 16	Ecarts en millionièmes de Az = 14
Maximum	+ 38	— 2,67	— 803	+ 797
Moyenne.	+ 13	— 0,90	— 271	+ 269
Zéro	± 0	∓ 0	∓ 0	± 0
Minimum	— 12	+ 0,84	+ 253	— 251

Evidemment les écarts sont l'expression des erreurs expérimentales, et le poids atomique de l'azote est démontré être 14, exactement par le passage du zéro.

Le Potassium : K = 39 exactement.

Travail de calcul

Rapport :

$$\frac{M}{MO^3} = \frac{74,5}{122,5} = 0,60816.$$

Constantes :

Axe	Elément	Poids atomique	Δ	δ
Z	O	16	— 148	0,67
X	M	74,5	+ 32	3,12

M = KCl.

Equation :

$$32x - 148z = 10e$$

d'où

$$z = 0,216x + q$$

$$q = -0,067e.$$

Travail de laboratoire

Dissociation du chlorate.

Voie sèche

	e
Marignac	+ 22,5
Stas	+ 26

Voie humide

Stas	+ 33
Moyenne de Stas. . . .	+ 29,5

Truc At. Wghts, **1894**, p. 111-118.

Construction :

Pour $q = -$ 10 centimètres. Pour $q = -$ 1.

		δ	Produit : *millièmes*	
O	$\zeta -$ 9,55 cm.	0,67	— 6,37	— 0,637
M	$\xi +$ 2,15 »	3,12	+ 6,708	+ 0,671

	e	*q*	Ecarts en millionièmes	
			de O = 16	de M = 74,5
Marignac.	+ 22,5	— 1,51	— 962	+ 1 014
Stas v. s.	+ 26	— 1,74	— 1 108	+ 1 168
» v. h.	+ 33	— 2,21	— 1 407	+ 1 483
» moyenne	+ 29,5	— 1,97	— 1 254	+ 1 322

Comme Cl = 35,5 est connu, on obtient K = 39 exactement. Les écarts (0,0013 de la moyenne) seront considérés à la fin de cette table des résultats.

Le Chlore (confirmation) : Cl = 35,5 exactement.

Travail de calcul

Rapport :

$$\frac{M'}{M'O^3} = \frac{143,5}{191,5} = 0,74935.$$

Constantes :

Axe	Elément	Poids atomique	Δ	δ
Z	O	16	— 117	0,85
X	M'	143,5	+ 13	7,69

M' = AgCl = 143,5.

Equation :

$$13x - 117z = 10e$$

d'où $z = 0,111x + q,$ $q = -0,085e.$

Travail de laboratoire

Dissociation du chlorate d'argent, par Stas.

2 déterminations :

$e = -16, -13$;

moyenne : $e = -14,5$.

True At Wghts, **1894**, p. 118-120.

Construction :

Pour $q = +$ 10 centimètres Pour $q = +$ 1.

		δ	Produit : *millièmes*	
O	$\zeta +$ 9,8 cm.	0,85	+ 8,330	+ 0,833
M'	$\xi -$ 1,05 »	7,69	— 8,075	— 0,808

	e	*q*	Ecarts en millionièmes	
			de O = 16	de M' = 143,5
Moyenne.	— 14,5	+ 1,233	+ 1 027	— 996

L'argent étant connu, Ag = 108 exactement, le chlore sera Cl = M' — Ag = 35,5 (± 0,001) en confirmation de la valeur précédemment obtenue.

Nous ne donnons cette table que pour démontrer que la méthode employée pour la détermination de K, Br, I est bonne.

Le Brome : Br = 80 exactement.

Travail de calcul

Rapport :

$$\frac{M''}{M''O^3} = \frac{188}{236} = 0{,}79661.$$

Constantes :

Axe	Elément	Poids atomique	Δ	δ
Z	O	16	— 101	0,99
X	M″	188	+ 9	11,22

M″ = AgBr = 188.

Equation :

$$9x - 101z = 10e$$

d'où $z = 0{,}089x + q$, $q = -0{,}099e$.

Travail de laboratoire

Stas a fait deux déterminations par voie sèche, donnant :

$e = -14$ et -8,

moyenne : $e = -11$.

True At. Wghts, **1894, p. 120**.

Construction :

Pour $q = +10$ centimètres. Pour $q = +1$.

		δ	Produit : *millièmes*	
O	ζ + 9,9 cm.	0,99	+ 9,89	+ 0,989
M″	ξ — 0,8 »	11,22	— 8,976	— 0,898

	e	q	Ecarts en millionièmes de O = 16	Ecarts en millionièmes de M‴ = 188
Moyenne.	— 11	+ 0,979	+ 969	— 878

L'argent étant connu, Ag = 108 exactement, on obtient pour le brome, Br = 80 ; l'écart est au-dessous de 0,001.

L'Iode : I = 127 exactement.

Travail de calcul

Rapport :

$$\frac{M'''}{M'''O^3} = \frac{235}{283} = 0{,}83039.$$

Constantes :

Axe	Elément	Poids atomique	Δ	δ
Z	O	16	— 88	1,14
X	M‴	235	+ 6	16,44

M‴ = AgI_0 = 235.

Equation :

$$6x - 88z = 10e$$

d'où $z = 0{,}068x + q$, $q = -0{,}114e$.

Travail de laboratoire

Stas a fait trois déterminations, par voie sèche, sur la dissociation de l'iodate d'argent :

Numéros. . . .	1	2	3
e	— 13	— 11	— 15

Moyenne : $e = -13$.

True At. Wghts, **1894**, p. 120.

Construction :

Pour $q = +10$ centimètres. Pour $q = +1$.

		δ	Produit : *millièmes*	
O	ζ + 9,9 cm.	1,14	+ 11,286	+ 1,129
M‴	ξ — 0,65 »	16,44	— 10,686	— 1,069

	e	q	Ecarts en millionièmes de O = 16	Ecarts en millionièmes de M''' = 235
Moyenne.	— 13	+ 1,482	+ 1 673	— 1 584

L'argent étant connu Ag = 108, on obtient I = M''' — Ag = 127 exactement, l'écart étant au-dessous de 0,002.

Sommaire des moyennes des poids atomiques de haute précision tirés des oxydes

Ecarts en millionièmes des moyennes

Nos	Pour élément M			Pour élément M (écart)	Pour l'oxygène, O = 16	Moyenne
	[C	=	12	+ 21	— 21	21]
1	Bi	=	208	+ 58	— 58	58
2	Pb	=	207	+ 1 320	— 1 089	1 205
3	Hg*	=	200	+ 3 572	— 3 555	3 563
4	Fe	=	56	+ 60	— 83	71
5	Te*	=	127,5	+ 862	— 1 379	1 120
	[Az	=	14	+ 269	— 271	270]
6	K*	=	39	+ 1 322	— 1 254	1 288
	[Cl	=	35,5	+ 996	+ 1 027	1 011]
7	Br*	=	80	+ 878	+ 969	923
8	I*	=	127	+ 1 584	+ 1 673	1 628

Pour les éléments (*) dont les écarts ne passent pas par le zéro, *voici les écarts les plus petits* observés :

Hg	+ 355	— 354	354
Te.	+ 431	— 690	560
K	+ 1 914	— 962	988
Br.	— 638	+ 705	671
Io	— 1 340	+ 1 415	1 377

Pour les cinq derniers éléments, la moyenne des valeurs de la dernière colonne est 790, soit 800 millionièmes ou 0,8 millièmes ; c'est donc *au-dessous d'un millième de l'unité du poids atomique*. Telle quantité a été considérée comme négligeable jusqu'à présent. On peut donc accepter les poids atomiques de ces cinq éléments comme exacts jusqu'au millième de l'unité dans leur concordance avec le poids atomique absolu. Ces cinq éléments sont : Hg, Te, K, Br, I.

Pour les éléments dont les écarts passent par le zéro, la concordance a lieu jusqu'à la sixième décimale, jusqu'au millionième de l'unité. Ces éléments sont : Bi, P, Fe [Az, C].

La dernière colonne, celle des moyennes des écarts des deux composants, montre que la valeur numérique des écarts est presque égale, mais de signe contraire. C'est le partage des erreurs accompli par notre méthode.

On voit que les écarts pour l'oxygène sont tous négatifs, et ceux des métaux positifs dans les oxydes binaires. On voit aussi que cette règle s'applique à la dissociation du chlorate de potasse, mais non aux sels correspondants de l'argent. C'est là où Stas a puisé son écart positif pour le potassium (39 + 0,14) et négatif pour l'argent (108 — 0,07). Voici l'origine de l'erreur de tout son système !

La détermination du poids atomique de haute précision de l'oxygène par la méthode de l'intersection des lieux géométriques.

Pour l'application de cette méthode toute nouvelle nous avons présenté les données dans les tables précédentes pour les onze éléments suivants :

C, Bi, Pb, Hg, Fe, Te, Az, Cl, Br, I.

La table suivante contient ces *éléments dans l'ordre de grandeur numérique des écarts en millionièmes :*

C = 12	+ 21	O = 16 — 21	Br* = 80	— 638	O = 16 + 705
Bi = 208	+ 58	— 58	Ka* = 39	+ 1 014	— 962
Fe = 56	+ 60	— 83	Cl* = 35,5	— 996	+ 1 027
Az = 14	+ 269	— 271	Pb = 207	+ 1 320	— 1 089
Hg* = 200	+ 355	— 354	Io* = 127	— 1 340	+ 1 415
Te* = 127,5	+ 431	— 690			

Les éléments pour lesquels les écarts ne passent pas par le zéro ont été marqués par l'astérisque et pour ces éléments nous avons donné les valeurs les plus près du zéro.

On voit que les *écarts sont au-dessous de :*

0,0001	pour	C, Bi, Fe	0,0010	pour	K
0,0005	»	Az, Ag	0,0015	»	Cl, Pb, I
0,00075	»	Te, Br			

De plus, les écarts passant par le zéro, démontrent que les valeurs des poids atomiques absolus sont exactes jusqu'au millionième pour les cinq éléments : C, Az, Bi, P, Fe. Pour Hg, l'écart étant au-dessous de 5 millièmes, le poids atomique absolu compte exact jusqu'à la quatrième décimale. Par la même mode commune de compter les erreurs il faut accepter les poids atomiques absolus des six éléments Te, Br, K, Cl, Br, I comme démontré exacte jusqu'à la troisième décimale.

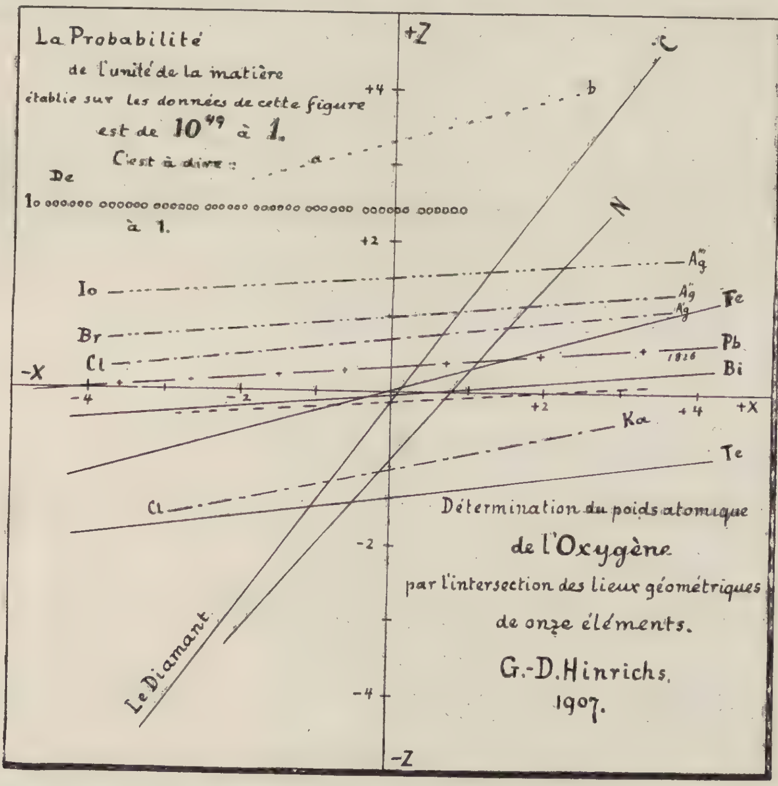


Fig. 1. — Détermination du poids atomique de l'*oxygène* par l'intersection des lieux de *dix éléments.* Les nombres sur les axes marquent les centimètres.

Donc, nous aurons comme expression mathématique de la probabilité de ces résultats :

Pour C, Az, Bi, Pb, Fe	10	à l'exposant	5	fois	6	= 30
» Hq	10	»	1	»	4	= 4
» Te, Br, Ka, Cl, I	16	»	5	»	3	= 15
Total						= 49

c'est-à-dire, la probabilité est :

$$1 \text{ à } 10^{49}$$

ou bien, la certitude que les onze éléments nommés sont composés d'une seule matière primitive est :

$$10^{49} \text{ à } 1$$

Voir le *Moniteur Scientifique*, **1906**, p. 423 et 430 pour plus de détails sur ce mode de raisonnement (1). Ce qui donne un poids très notable au cas présenté ici, c'est le fait que ces onze éléments ont tous été rattachés à l'oxygène directement.

Dans la figure ici insérée nous avons représenté les onze lieux géométriques par leurs lignes droites, déterminées chacune par les équations données sous les éléments correspondants dans nos tables détaillées (voir *supra*). Dans cette figure l'unité de la cinquième décimale du rapport atomique (et analytique) est représentée par un centimètre. Donc, *dans cette figure, le millimètre représente le millionième de l'unité du rapport atomique et analytique.*

L'inspection de cette figure fait voir que l'écart de ces lieux rectilignes du centre de la figure compte en millimètres seulement; c'est-à-dire, les déterminations chimiques de tous ces éléments ne s'écartent pour l'oxygène que de quelques millionièmes de la valeur absolue O = 16 exactement.

On voit que le lieu représentant la combustion du diamant par Dumas s'approche le plus près du centre ; viennent de très près les lieux du Bi et du Fe. La moyenne du plomb est si près de celle du bismuth qu'il a été impossible de la faire entrer distinctement sur la figure ; nous y avons tiré la moyenne de 1826 pour le plomb, marquant la ligne par des +.

Pour les déterminations de Stas effectuées pour la dissociation des chlorates, bromates et iodates, les distances des lieux du centre sont les plus considérables ; pour l'iodate d'argent cette distance est la plus grande, *mais cette valeur la plus grande n'est que* 17 *millimètres, c'est-à-dire,* 17 *millionièmes de l'unité du rapport analytique !*

L'étude de cette figure est de la plus grande importance pour comprendre la haute précision des poids atomiques absolus et de la certitude de l'unité de la matière.

La petite figure ci-donnée représente probablement la plus grande somme de travail scientifique et donne la démonstration la plus complète du principe le plus général de la chimie ; car elle comprend les travaux de précision des chimistes les plus éminents du monde pour tout un siècle, réduite par la géométrie à l'intersection d'une douzaine de lignes droites s'intersectant de si près d'un seul point qu'il nous fallut multiplier les écarts un million de fois pour les apercevoir !

II. — Eléments non déterminés par l'oxygène.

A. — Déterminations néo-stasiennes.

Le Manganèse : Mn = 55 exactement.

Travail de calcul

Rapport :

$$\frac{2\,Ag}{MnBr^2} = \frac{216}{215} = 1{,}00465.$$

Constantes :

Axe	Elément	Poids atomique	Δ	δ
Z	Ag	108	+ 93	1,07
X	Mn	55	— 45	2,13
Y	Br	80	— 93	1,07

Equation :

$$93z - 45x - 93y = 10e$$

d'où

$$z = 0{,}484x + y + q$$
$$q = 0{,}108e.$$

Travail de laboratoire

Baxter et Hines, Harvard. — *Phys. Chem. Centralbl.*, **1906**, p. 724 ; 15 déterminations.

Excès analytique

	e
Moyenne	— 1,5
Maximum.	+ 3
Minimum.	— 6

Hinrichs. — *Comptes rendus*, t. CXLIV, p. 1343 ; **1907**.

(1) *Absolute at. Wghts*, **1901**, p. 212-217, p. 285-289.

Construction :

$q = -$ 10 centimètres. Pour $q = -$ 1.

		δ	Produit : *millièmes*	
Ag	ζ — 1,6 cm.	1,07	— 1,712	— 0,171
Mn	ξ + 3,3 »	2,13	+ 7,029	+ 0,703
Br	η + 3,3 »	1,07	+ 3,531	+ 0,353

	e	q	Ecarts en millionièmes		
			de Aq = 108	de Mn = 55	de Br = 80
Maximum	+ 3	+ 0,324	— 56	+ 226	+ 114
Zéro	± 0	± 0	∓ 0	± 0	± 0
Moyenne.	— 1,5	— 0,162	+ 28	— 113	— 57
Minimum	— 6	— 0,648	+ 112	— 452	— 228

Le Cadmium : Cd = 112,5 exactement.

TRAVAIL DE CALCUL

Rapport :

$$\frac{2\,Ag}{CdBr^2} = \frac{216}{272,5} = 0,79266.$$

Constantes :

Axe	Elément	Poids atomique	Δ	δ
Z	Ag	108	+ 73	1,37
X	Cd	112,5	— 29	3,45
Y	Br	80	— 58	1,72

Equation :

$$73\,z - 29\,x - 58\,y = 10\,e$$

d'où

$$z = 0,397\,x + 0,795\,y + q$$

$$q = 0,137\,e.$$

TRAVAIL DE LABORATOIRE

BAXTER, HINES et FREVERT. — *Phys. Chem. Centralbl.*, **1906**, p. 538.

Numéros . .	1	2	3	4
e	— 16	— 14	— 15	— 10
Numéros . .	5	6	7	8
e	— 18	— 17	— 17	— 17

Moyenne, *e*. . . . . . . = — 15,5

Maximum (4) . . . . . . — 10

Minimum (5) . . . . . . — 18

Construction :

Pour $q = -$ 10 centimètres Pour $q = -$ 1.

		δ	Produit : *millièmes*	
Ag	ζ — 1,2 cm.	1,37	— 1,644	— 0,164
Cd	ξ + 2,4 »	3,45	+ 8,280	+ 0,828
Br	η + 1,5 »	1,72	+ 2,85	+ 0,285

	e	q	Ecarts en millionièmes		
			de Ag = 108	de Cd = 112,5	de Br = 80
Maximum (4)	— 10	— 1,37	+ 226	— 1 133	— 391
Moyenne	— 15,5	— 2,124	+ 347	— 1 758	— 606
Minimum (5)	— 18	— 2,466	+ 406	— 2 042	— 704

La précision atteinte est de 0,002 pour le cadmium.

Le Cobalt : Co = 59 exactement.

TRAVAIL DE CALCUL

Rapport :

$$\frac{2\,Ag}{CoCl^2} = \frac{216}{130} = 1{,}66154.$$

Constantes :

Axe	Elément	Poids atomique	Δ	δ
Z	Ag	108	+ 154	0,65
X	Co	59	— 128	0,78
Y	Cl	35,5	— 255	0,39

Equation :

$$154z - 128x - 255y = 10e$$

d'où

$$z = 0{,}831x + 1{,}656y + q$$

$$q = 0{,}065e.$$

TRAVAIL DE LABORATOIRE

BAXTER et COFFIN, HARVARD. — *Phys. Chem. Centralbl.*, **1906**, p. 727.

Numéros	1	2	3	4
e	— 28	— 45	— 44	— 38
Numéros	**5**	**6**	**7**	**8**
e	— 32	— 27	— 32	— 29

Moyenne, e . . . . = — 34
Maximum (6). . . . . . . — 27
Minimum (2). . . . . . . — 45

Construction :

Pour $q = -10$ centimètres. Pour $q = -1$.

		δ	Produit : *millièmes*	
Ag	ζ — 3,55 cm.	0,65	— 2,308	— 0,231
Co	ξ + 4,5 »	0,78	+ 3,354	+ 0,335
Cl	η + 2,15 »	0,39	+ 0,839	+ 0,084

	e	q	Ecarts en millionièmes		
			de Aq = 108	de Co = 59	de Cl = 35,5
Maximum (6)	— 27	— 0,18	— 42	+ 60	+ 15
Moyenne	— 34	— 0,23	— 53	+ 77	+ 19
Minimum (2)	— 45	— 0,30	— 69	+ 100	+ 24

La précision atteinte pour le cobalt est 0,0001.

L'Indium : In = 115 exactement.

TRAVAIL DE CALCUL

Rapport :

$$\frac{InCl^3}{3\,AgCl} = \frac{221{,}5}{430{,}5} = 0{,}51452.$$

Constantes :

Axe	Elément	Poids atomique	Δ	δ
Z	Ag	108	— 36	2,78
X	In	115	+ 23	4,35
Y	Cl	35,5	+ 34	2,92

Equation :

$$-36z + 23x + 34y = 10e$$

d'où

$$z = 0{,}639x + 0{,}944y + q$$

$$q = -0{,}280e.$$

TRAVAIL DE LABORATOIRE

F. C. MATHERS. — *Cornell. Univ. Jrl. Am. Ch. Soc.*, **1907**, p. 485.

Numéros	1	2	3
e	— 30	— 17	+ 5
Numéros	**4**	**5**	**6**
e	— 6	— 17	+ 6

Moyenne, e . . . . = — 10
Maximum (6). . . . . . . + 6
Minimum (1). . . . . . . — 30

Construction :

Pour $q = -10$ centimètres. Pour $q = -1$.

		δ	Produits : *millièmes*	
Ag	$\zeta - 3{,}2$ cm.	2,78	— 8,96	— 0,896
In	$\xi + 3{,}4$ »	4,35	+ 4,79	+ 0,479
Cl	$\eta + 2{,}3$ »	2,92	+ 6,72	+ 0,672

	e	*q*	Ecarts en millionièmes		
			de Ag = 108	de In = 115	de Cl = 35,5
Maximum (6)	+ 6	— 1,680	+ 1 495	— 2 482	— 1 129
Zéro	± 0	∓ 0	± 0	∓ 0	∓ 0
Moyenne	— 10	+ 2,80	— 2 492	+ 4 139	+ 1 882
Minimum (1)	— 30	+ 8,40	— 7 476	+ 12 424	+ 5 645

Passant par le zéro, cette recherche a plus de valeur que les deux précédentes, bien que les écarts soient plus considérables.

Remarque sur le manganèse. — Les excès analytiques passant par le zéro (nos 5, 6) ne sont pas symétriquement distribués, les excès négatifs dominent et l'excès de la moyenne est — 1,5 unités de la cinquième décimale. Le maximum est + 3 pour le n° 15 et le minimum est — 6 pour le n° 7. Une revision complète m'a indiqué l'erreur pour le n° 7 dans ma note des *Comptes Rendus*.

Précision fictive Néo-Stasienne. — Par cette revision j'ai trouvé que les *centièmes des milligrammes* des Néo-Stasiens ne valent rien.

Pour réaliser ce fait on n'a qu'à omettre les centièmes et les dixièmes de milligramme des pesées données par les Néo-Stasiens.

Traitant ainsi les pesées de Baxter et Hines pour le manganèse on trouve :

Précision	1/100 mgr.	1/10 mgr.	1 mgr.
Moyenne des rapports	1,00 463,5	1,00 463,1	1,00 460,3
Excès analytique	— 1,5	— 1,9	— 4,7
Rapport maximum.	1,00 468	1,00 468	1,00 472
» minimum	459	460	444
Excursion	9	8	28

c'est-à-dire : on aurait obtenu les mêmes résultats quant à la moyenne et aux excursions (déterminant les erreurs probables de la moyenne) si l'on s'était limité aux dixièmes du milligramme — comme on le fait dans les laboratoires de Paris, voir les travaux de M. Urbain (1) sur le terbium et le dysprosium, et ceux de Mme Curie sur le radium, dont nous ferons usage dans la section suivante.

La cinquième décimale des pesées donne l'apparence de précision à ceux qui ont l'habitude d'examiner au fond. C'est une finesse, une précision d'apparence. Nous y reviendrons après avoir complété notre liste des poids atomiques fondamentaux.

Un paradoxe chimique. — C'est étrange que l'on se soit tant occupé des centièmes des milligrammes, sans s'apercevoir qu'il y a des conditions dans lesquelles on sentait la possibilité d'erreurs colossales. Donnons un exemple.

Dans la table du manganèse nous trouvons les variations :

$$\Delta \text{Ag} = +93 \qquad \text{et} \qquad \Delta \text{Br} = -93.$$

Donc on pourrait commettre quelques erreurs (z) que ce soit pour l'argent sans affecter la valeur du poids atomique du manganèse à condition de commettre la même erreur (y) pour le brome ; car

$$93z - 93y = 0 \quad \text{si} \quad z = y.$$

(1) C'est précisément « le manque de cette précision fictive » dans le travail de M. Urbain sur le terbium qui a dirigé mon attention sur ce chimiste habile, *Comptes rendus*, t. CXLII, p. 1196.

La petite table suivante montra l'effet minime résultant pour le Manganèse d'erreurs simultanées vraiment colossales pour les valeurs de Ag et le Br.

Erreur de Ag et Br . .	— 40	— 20	0	+ 20	+ 40
Poids atomique de Ag .	68	88	108	128	148
» » de Br .	40	60	80	100	120
Erreur sur Mn	+ 0,37	+ 0,19	± 0,00	— 0,19	— 0,37

L'effet sur le poids atomique du manganèse est au-dessous du centième de l'erreur commise simultanément sur le poids atomique de l'argent et du brome.

L'ignorance de telles relations retient encore les Néo-Stasiens dans les erreurs de Stas. Quand on emploie, avec Stas, Ag = 107,93 (erreur : — 0,07) et Br = 79,952 (erreur — 0,048) l'effet sur le manganèse est dû à l'excès — 0,022 de l'erreur de l'argent ; *car la valeur en commun — 0,048 ne compte pas.*

B. — Détermination des éléments rares

Le Platine : Pt = 195 exactement.

Travail de calcul

Rapport :

$$\frac{Pt}{Az^2H^8Cl^6Pt} = \frac{195}{444} = 0{,}43913.$$

Constantes :

Axe	Elément	Poids atomique	Δ	δ
Z	Pt	195	+ 13	7,69
X	H	1	— 79	1,27
Y	Cl	35,5	— 59	1,69
Y'	Az	14	— 20	5,00

Equation :

$$13z - 79x - 59y - 20y' = 10e$$

d'où

$$z = 6{,}08x + 4{,}54y + 1{,}54y + q$$

$$q = 0{,}77e.$$

Travail de laboratoire

Seubert. — *D. ch. G.*, **1881.**

Série 1	$e = +37$
» 2	$e = -43$
Moyenne	$e = -3$

Halberstadt. — *D. ch. G.*, **1884.**

Electrolyse. . . . . $e = +15$

Les résultats montrent de grandes variations.

Construction :

	Pour $q = -10$ centimètres.	δ	Pour $q = -1$. Produit : *millièmes*	
Pt	ζ — 9,2 cm.	7,69	— 70,748	— 7,075
H	ξ + 1,55 »	1,27	+ 1,969	+ 0,197
Cl	η + 2,00 »	1,69	+ 3,380	+ 0,338

	e	q	Ecarts en millionièmes de Pt = 195	de H = 1	de Cl = 35,5
Seubert	— 3	— 2,21	— 15 639	+ 435	+ 747
Zéro	∓ 0	± 0	± 0	± 0	± 0
Halberstadt.	+ 15	+ 11,05	+ 78 195	— 2 175	— 3 735

Vu le passage par le zéro, on ne peut douter de la valeur Pt = 195.

Le Dysprosium : Dy = 162,5 exactement.

Travail de calcul

Rapport (1) :

$$\frac{\text{Oxyde}}{\text{Sulfate}} = \frac{373}{757} = 0{,}49273$$

Constantes :

Axe	Elément	Poids atomique	Δ	δ
Z	H	1	— 103	0,97
X	Dy	162,5	+ 14	7,14
Y	S	32	— 19	5,26
Y'	O	16	— 90	1,11

Equation :

$$14x - 103z - 19y - 90y' = 10e$$

d'où $z = 0{,}136x - 0{,}184y - 0{,}874y' + q$

$q = -0{,}097e$

Travail de laboratoire

G. Urbain. — *C. R.*, CXLIII, p. 598 ; **1906**.

Fraction		*a*	*b*	Moyenne (*e*)
I.	35	— 4	— 47	— 25,5
I.	38	— 25	+ 15	— 5,0
I.	41	0	— 34	— 17,0
II.	9 (1)	— 4	— 7	— 5,5
II.	8	— 1	— 27	— 19,0
II.	7	— 11	— 17	— 14,0

Moyenne générale . $e = -14{,}4$

Hinrichs. — *C. R.*, CXLIII, p. 1143 ; **1906**.

Construction :

	Pour $q = -10$ centimètres.	δ	Pour $q = -1$. Produit : *millièmes*	
H	ζ — 0,15 cm.	0,97	— 0,145	— 0,015
Dy	ξ + 0,85 »	7,14	+ 6,069	+ 0,607
S	η + 0,80 »	5,26	+ 4,298	+ 0,421

	e	*q*	Ecarts en millionièmes de H	de Dy	de S
Maximum (35b). . . .	— 47	+ 4,56	+ 69	— 2 768	— 1 920
Moyenne	— 14,4	+ 1,397	+ 21	— 848	— 588
Le plus pur (9) (2). . .	— 5,5	+ 0,534	+ 8	— 324	— 215
Zéro.	∓ 0	± 0	± 0	∓ 0	∓ 0
Minimum (38b)	+ 15	— 1,455	— 22	+ 883	+ 611

Le Terbium : Tb = 159 exactement.

Travail de calcul

Rapport (3) :

$$\text{Sulfate}\ \frac{\text{anhydre}}{\text{hydraté}} = \frac{606}{750} = 0{,}80800.$$

Constantes :

Axe	Elément	Poids atomique	Δ	δ
Z	H	1	— 172	0,58
X	Tb	159	+ 5	20,00
Y	O	16	— 55	1,82
Y'	S	32	+ 8	12,50

Equation :

$$5x - 172z - 55y + 8y' = 10e$$

d'où $z = 0{,}029x - 0{,}319y + 0{,}047y' - q$

$q = 0{,}059e.$

Travail de laboratoire

G. Urbain. — *C. R.*, CXLII, 97 ; **1906**.

Numéros	1	2	3	4	5
e	2	6	2	0	0

Moyenne, *e*. . . . . = + 2

Maximum (2) . . . . + 6

Minimum (4, 5) 0

Hinrichs. — *Comptes Rendus*, t. CXLII, p. 1196 ; **1906**.

(1) $R = \frac{Dy^2O^3}{Dy^2(SO^4)^3 + 8H^2O}$.

(2) Pour « le plus pur » O = 18 millionièmes par le plan H — Dy — O.

(3) $R = \frac{Tb^2(SO^4)^3}{Tb^2(SO^4)^3 + 8H^2O}$.

Construction :

Pour $q = -500$ centimètres. Pour $q = -1$.

		δ	Produit : *millièmes*	
H	ζ — 0,5 cm.	0,58	— 0,29	— 0,0006
Tb	ξ + 11,3 »	20,00	+ 2,26	+ 0,4520
O	η — 1,6 »	1,82	— 2,912	— 0,0058

	e	q	Ecarts en millionièmes		
			de H	de Tb	de O
Maximum	+ 6	— 0,36	— 2,1	+ 162,6	— 2,1
Moyenne.	+ 2	— 0,12	— 0,7	+ 54,2	— 0,7
Minimum	0	∓ 0	± 0	± 0	∓ 0

Remarque. — La construction pour $q = 10$ centimètres ne permet point la détermination des valeurs des projections ζ, ξ, η de la distance la plus courte ; j'ai poussé la dimension fondamentale jusqu'à 500 centimètres, comme on le voit dans la table.

On se rappellera que 1 centimètre représentant l'unité de la cinquième décimale du rapport, l'unité du rapport est représentée par un kilomètre ; donc, quand nous avons dû faire la construction pour $q = 500$ centimètres, l'unité du rapport était 500 kilomètres égal à la distance de Paris à Mayence ou bien celle de Mayence à Berlin.

On voit que le travail de laboratoire de M. Urbain nous permet la détermination du poids atomique de l'hydrogène. Pour la moyenne, le poids atomique de haute précision de l'hydrogène ne s'écarte même pas d'un seul millionième de l'unité. La détermination est confirmée par sa concordance avec celui de l'oxygène.

Le Radium : Ra = 226,5 exactement.

Travail de calcul

Rapport :

$$\frac{RaCl^2}{2\,AgCl} = \frac{297,5}{287} = 1,03659$$

Constantes :

Axe	Elément	Poids atomique	Δ	δ
Z	Ra	226,5	+ 35	2,86
X	Ag	108	— 73	1,17
Y	Cl	35,5	— 3	33,33

Equation :

$$35\,z - 73\,x - 3\,y = 10\,e$$

d'où $z = 2{,}086\,x + 0{,}086\,y + q$

$q = 0{,}286\,e.$

Travail de laboratoire

Mme Curie. — *Comptes Rendus*, t. CXLV, p. 422 ; **1907**.

Numéros	Rapport	Excès, *e*
1	1,03754	+ 95
2	651	— 8
3	666	+ 7

Moyenne de 2, 3 . . $e = -0{,}5$.

Travail chimique admirable.

Construction :

Pour $q = -1000$ centimètres = 1 mètre. Pour $q = -1$.

		δ	Produit : *millièmes*	
Ra	ζ — 6,8 cm.	2,86	— 19,448	— 0,0195
Ag	ξ + 3,2 »	1,17	+ 3,744	+ 0,0037
Cl	η + 85,4 »	33,33	+ 28,47	+ 2,8470

	e	q	Ecarts en millionièmes de Ra	de Ag	de Cl
Numéro 1	+ 95	+ 27,170	+ 530	— 119	— 76 174
» 3	+ 7	+ 2,002	+ 39	— 9	— 5 673
Zéro	± 0	± 0	± 0	∓ 0	∓ 0
Moyenne	— 0,5	— 0,143	— 3	+ 1	+ 406
Numéro 2	— 8	— 2,288	— 45	+ 16	+ 6 262

Le radium est donc une matière pondérable des plus constantes de tous les éléments chimiques.

Remarque. — Pour obtenir la séparation distincte de lignes presque parallèles nous avons dû *élargir l'échelle de la construction* cent fois plus qu'à l'ordinaire ; nous avons fini par $q = 10\,000$ centimètres au lieu de $q = 10$ centimètres.

Pour cette échelle, *l'unité de la cinquième décimale* du rapport est 10 000 centimètres = 100 mètres. Donc, l'unité du rapport est 100 000 fois 100 mètres, c'est-à-dire 10 000 000 mètres, distance égale au quadrant du globe terrestre. Quand on dépasse une certaine limite, on réintroduit de nouvelles sources d'erreurs. Nous avons donc pris nos mesures finales sur le dessin pour $q = 1\,000$ centimètres = 10 mètres, pour lequel l'unité du rapport atomique est 100 000 fois 10 mètres ou 1 000 000 de mètres ou 1 000 kilomètres, égale à la distance de Paris à Copenhague.

Les écarts passant par le zéro démontrent leur nature accidentelle. Le poids atomique de haute précision du radium est donc démontré être 226,5 exactement, jusqu'au millionième de l'unité. Pour l'argent et le chlore, le travail de laboratoire de M[me] Curie confirme les déterminations antérieures ; leurs poids atomiques sont 108 et 35 1/2 exactement, précises jusqu'au millionième de l'unité.

Pour la moyenne l'écart pour le radium n'est que 3 millionièmes, et pour l'argent 1 millionième seulement. Pour le chlore l'écart est 406 millionièmes, soit un demi-millième ; cette quantité minime est relativement (au radium et à l'argent) considérable, parce que la variation Δ pour le chlore est excessivement petite ($\Delta Cl = -3$ seulement), ce qui fait la réaction employée très émoussée pour le chlore. Mais il faut bien se rappeler que la réaction n'a point été choisie pour trouver le poids atomique du chlore, mais celui du radium, pour lequel la variation ($\Delta Ra = +35$) est presque 12 fois plus considérable.

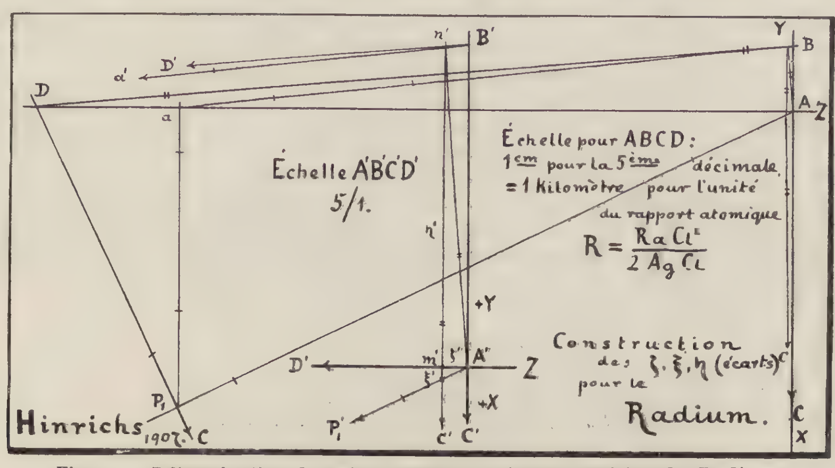


Fig. 2. — Détermination du poids atomique de haute précision du *Radium*.
Les nombres sur les axes marquent les centimètres.

La figure ci-donnée représente notre construction pour $q = -10$ centimètres dans ABCD et pour la partie la plus caractéristique sur une échelle 5 fois plus grande dans A'B'C'D'. Pour cette échelle ($q = 50$ centimètres) l'unité du rapport atomique et analytique serait donc 50 kilomètres (presque la distance de Paris à Fontainebleau).

Représentons par un exemple la détermination des écarts en traçant les lignes de géométrie descriptive de cette figure. L'axe des Z et de projection est DA (= 10 centimètres) ; celui des X est AC, et celui des Y est AB. Les coefficients de la formule pour Z montrent que, pour AD = 10 centimètres, il faut faire AB = 0,86 cm. et AC = 20,86 cm.

Pour éviter des erreurs, nous marquons toutes lignes de construction relatives au plan XZ par une *seule sécante* courte, et toutes lignes relatives au plan YZ par *deux sécantes*.

La projection horizontale de la perpendiculaire est AP_1, trouvée par tirer la perpendiculaire de A sur DC. Comme la projection verticale du point P_1 est en a (tirant P_1a — AD) et la projection verticale du point A est en B, la ligne aB sera la projection verticale de la perpendiculaire AP_1. Le point où aB coupe la perpendiculaire An (voir la figure 5/1) sera la projection verticale du point où la perpendiculaire coupe le plan BDC.

De même, tirant (figure 5/1) la perpendiculaire $A'n'$ de A' sur $B'D'$, on trouve de la même manière la projection horizontale $m'C'$ de cette perpendiculaire $A'n'$; et le point d'intersection de $m'C'$ avec $A'P'_1$ sera la projection horizontale de la perpendiculaire de A' au plan $B'D'C'$.

De cette manière on a trouvé les projections ζ' ξ' η' pour l'échelle 5/1 (dans ce cas $q = 50$ centimètres) ; donc pour trouver les valeurs pour $q = -1$, on n'a qu'à diviser ces longueurs (exprimées en centimètres) par 50.

Qu'on veuille bien observer que les lignes AP_1aB sont marquées par *une* transversale, pendant que $A'n'm'C'$ sont marquées par *deux*, d'après la règle donnée. On voit combien ce simple artifice conduit à éviter des erreurs, notamment dans les cas où la projection verticale paraît sur l'espace de la projection horizontale, parce que — Y paraît sur + X.

Cas singulier. — On peut même n'avoir qu'un seul tracé de lignes APaB et AnmC si les coefficients de x et de y ont la même valeur numérique et sont de signe contraire ; nous avons un tel cas dans la détermination du poids atomiqne du manganèse par son bromure et l'argent. Nous avons parlé de ce cas singulier sous le nom de « paradoxe ».

Nous avons ajouté ces peu de mots explicites, pour donner au lecteur qui n'est pas versé dans l'art de Monge — la géométrie descriptive — une idée précise de la détermination des projections ζ, ξ, η de la distance perpendiculaire du centre des coordonnées sur le système des plans parallèles déterminé par les excès analytiques des déterminations chimiques du travail de laboratoire ; on sait que la multiplication de ces valeurs avec la variation tirée du rapport atomique de la réaction chimique employée donne l'écart en millionièmes du poids atomique de haute précision, du poids atomique absolu.

Nous avons trouvé que ces écarts sont minimes et dus aux erreurs inévitables des expériences ; donc les poids atomiques absolus sont les poids atomiques véritables et exactement commensurables : donc la matière est une.

La probabilité de l'unité de la matière basée sur les poids atomiques de haute précision des 28 éléments chimiques déterminés dans cette recherche.

Ayant complété l'exposition des détails essentiels des poids atomiques de haute précision pour les 28 éléments chimiques considérés, sommons les résultats finaux d'après le degré de précision atteint, comme nous l'avons fait pour les groupes d'éléments précédents.

Pour le dernier groupe de 8 éléments, nous avons vu que six (Mn, In, Pt, Dy, Tb, Ra) passent par le zéro ; leurs poids atomiques par là sont établis au millionième. Pour les deux autres (Cd, Co) nous compterons la précision au millième seulement. Ces 8 éléments, nous donnent donc l'exposant de 10, 6 fois 6 = 36 et 2 fois 3 = 6, en somme 42.

Pour les 12 éléments fondamentaux nous avons trouvé pour l'exposant de 10 72. Dans cette liste nous avons compté C, Az et Cl, lesquels paraissent aussi dans la liste des oxydes ; on doit donc soustraire pour C et Az 2 fois 6 et pour Cl 3 (millième seulement) de l'exposant 49, lequel sera réduit à 49 — 15 = 34.

La somme des exposants sera donc :

Pour les éléments :	Exposant
Les 12 : C, O, H, Az ; Na, Ag, Cu, Tl ; Cl, S, B, As.	72
Les 16 : I. — Bi, Pb, Fe ; Hg ; Te, Br, K, I.	34
II. — Mn, In, Pt, Dy, Tb, Ra ; Cd, Co	42
Total	148

C'est-à-dire, la probabilité de l'unité de la matière pour ces 28 éléments chimiques nommés est de :

$$10^{148} \quad à \quad 1,$$

ou bien de :

$$10\,000 \text{ fois } (1\,000\,000)^{24} \quad à \quad 1.$$

L'unité de la matière (pondérable) est la vérité la plus certaine que nous possédons (*Moniteur Scientifique*, **1906**, p. 430). (22 *Octobre* 1007).

CHIMIE ANALYTIQUE APPLIQUÉE

Emploi de l'acide phosphomolybdique comme réactif du potassium.

Par **M. A. Schlicht** (Breslau).

(*Chemiker Zeitung*, XXX, p. 1299.)

L'acide phosphomolybdique et ses sels sont des combinaisons complexes dont la composition variable n'est pas encore parfaitement bien établie malgré de nombreuses recherches. D'après les indications du nouveau traité de chimie de Fehling-Hell (Brunswick, 1886), l'acide phosphomolydique a d'abord été découvert par Berzelius, Svanberg et Struve en mettant en contact de l'acide molybdique humide et de l'acide phosphorique. La première étude détaillée en a été faite par Debray qui a pris comme point de départ le phosphomolybdate d'ammonium connu depuis longtemps. En raison de son importance pour le dosage du phosphore, ce dernier sel a été l'objet de nombreuses recherches. Debray, Struve, Finkener et Rammelsberg ont été les premiers à s'occuper des autres combinaisons. Debray a montré qu'à part le sel d'ammonium, les phosphomolybdates de potassium, de rubidium, de calcium et d'argent, ainsi que ceux des alcaloïdes pouvaient être séparés d'une solution acide sous forme de précipités jaunes, tandis que le sodium, le lithium et les métaux lourds ne peuvent pas être précipités par l'acide molybdique. Gentele et Gibbs se sont également occupés de l'étude des dérivés du potassium. Ils ont étudié les phosphomolybdates de potassium insolubles dans l'eau, sels dont la composition est variable suivant leurs conditions de préparation. Bien que ces sels de potasse aient été souvent l'objet de recherches, je n'ai rien pu trouver dans la littérature chimique qui soit relatif à l'emploi de l'acide phosphomolybdique comme réactif du potassium. Ce fait est vraisemblablement attribuable à la composition variable de l'acide phosphomolybdique, à sa préparation autrefois compliquée et enfin à l'instabilité de ses solutions. Ces raisons sont, à mon avis, les seules qui aient pu s'opposer à l'emploi général de cet acide, car l'acide phosphomolybdique est un bien meilleur réactif du potassium que le chlorure de platine et l'acide tartrique. Le phosphomolybdate d'ammonium, obtenu au cours du dosage de l'acide phosphorique par la méthode de von Lorenz, est un corps de composition constante, bien que sa structure ne soit pas encore établie. Pour éliminer l'ammoniaque, je fonds ce précipité avec du carbonate de sodium et du nitrate de sodium. La masse fondue est reprise par l'eau et acidulée par l'acide azotique ; on obtient ainsi le réactif avec lequel il suffit de porter à l'ébullition la liqueur dans laquelle on veut chercher le potassium, après l'avoir acidulée par l'acide azotique. Par refroidissement, il se sépare un précipité jaune, même si la quantité de potassium est très faible. Les sels de calcium et de magnésium ne donnent pas de précipité. Etant donnée la simplicité de cette réaction et la rareté des corps qui, en dehors de la potasse et de l'ammoniaque entrent dans la composition du précipité ; il est facile de voir l'intérêt de l'acide phosphomolybdique comme réactif du potassium.

Je suis actuellement occupé à étudier les limites de sensibilité de la réaction dans différentes conditions et la valeur de la méthode pour le dosage du potassium. Ce dosage serait, en effet, très facile si l'on pouvait peser directement le précipité molybdique, comme on le fait pour le dosage du phosphore. La séparation préalable de l'acide sulfurique ne serait pas nécessaire, ce qui serait un avantage sur la méthode au perchlorate. Etant donné que la méthode de von Lorenz donne de très bons résultats pour le dosage de l'acide phosphorique, je ne doute pas que l'on ne parvienne aussi à obtenir un précipité de phosphomolybdate de potassium de composition constante. Si ce résultat était difficile à obtenir, on pourrait toujours utiliser ce précipité pour séparer le potassium des substances gênantes, comme le fait Sonnenschein pour le dosage du phosphore. Enfin, d'après les indications de P Baxter et R -C. Griffin [1], les sels ammoniacaux concentrés déplacent le potassium dans le précipité. On pourrait donc mettre la potasse en liberté soit en traitant le précipité par une solution d'un sel ammoniacal, soit en le dissolvant dans un excès d'ammoniaque et le reprécipitant par l'acide azotique. Dans les deux cas, on obtiendrait une solution renfermant la potasse à l'état de nitrate, de l'ammoniaque et de l'acide azotique. Il sera alors facile de doser la potasse à l'état de sulfate.

Le résultat de ces essais sera publié d'ici peu. J'ajouterai que le Dr Krannich étudie, d'une façon analogue, le dosage de l'ammoniaque sous forme du phosphomolybdate d'ammonium.

Emploi de l'acide phosphotungstique comme réactif du potassium.

Par **M. G.-C. Meyer** (Wunstorff).

(*Chemiker Zeitung*, **1907**, p. 158.)

Comme l'acide phosphomolybdique, l'acide phosphotungstique peut être employé pour déceler le potassium. L'acide phosphotungstique donne, avec le potassium l'ammonium et le plomb des précipités difficilement solubles ; mais tandis que le précipité de plomb apparaît bien cristallisé, le précipité de potassium est si finement divisé, quelles que soient les conditions dans lesquelles on l'obtient, qu'il est très difficile à filtrer. Cette difficulté semble, jusqu'ici, s'opposer à la création d'une méthode nouvelle de dosage applicable à tous les sels de potasse. Par suite, je me suis abstenu d'examiner ce sel au point de vue de sa composition exacte. Malgré cela, j'ai réussi à utiliser cette réaction pour l'examen des sels renfermant peu de potasse et, en particulier, des résidus de l'industrie des sels de potasse. Il faut

---

(1) *Americ. Chem. Journ.*, XXXIV.

d'abord remarquer que les sels de calcium et de magnésium ne donnant pas de précipité avec l'acide phosphotungstique, une teneur en sulfate de calcium et chlorure de magnésium n'influence pas le résultat. Par contre, la réaction est assez notablement retardée par la présence d'un grand excès de chlorure de sodium et comme ce cas se présente toujours pour les sels de potasse pauvres, j'ai dû en tenir compte dans l'élaboration de ma méthode.

Comme réactif, je n'emploie pas l'acide phosphotungstique libre mais son sel de sodium facilement soluble (fourni par Kahlbaum, de Berlin), et j'en prépare des solutions à 20, 15, 10, 5 et 2,5 $^0/_0$. Ces solutions se colorant à la lumière, il est nécessaire de les conserver dans des flacons en verre brun ; j'ai pu ainsi les conserver quatre mois sans altération· Les solutions de chlorure de potassium à essayer ont été obtenues en dissolvant 20 grammes de sel NaCl + KCl dans l'eau et amenant à 100 centimètres cubes. La solution la plus faible contenait 0,08 gr. KCl + 19,92 gr. NaCl (correspondant à un sel gemme à 0,4 $^0/_0$ KCl) ; la seconde 0,14 gr. KCl + 19,86 gr. NaCl (0,7 $^0/_0$ KCl) et les autres 1, 1,5, 2,0 $^0/_0$ KCl et ainsi de suite. Les appareils nécessaires sont : quelques éprouvettes à agitation munies d'un bouchon rodé, contenant 200 centimètres cubes environ et portant un trait indiquant 100 centimètres cubes, quelques tubes à essai de 10 centimètres de hauteur et 8 millimètres de diamètre intérieur et, enfin, quelques pipettes de 1 centimètre cube. Pour effectuer la réaction, on introduit dans une éprouvette 1 centimètre cube de la solution saline à examiner, puis 1 centimètre cube de réactif et on agite vivement.

On opère exactement de la même façon quand il s'agit d'analyser un sel brut, on en pèse 20 grammes, puis on complète avec de l'eau jusqu'à 100 centimètres cubes. On agite alors énergiquement jusqu'à ce que tout soit dissous à part un faible résidu et on laisse reposer quelques minutes. On prélève alors 1 centimètre cube avec la pipette, on l'introduit dans le petit tube à essais, on ajoute 1 centimètre cube de réactif, puis on agite. On observe alors les phénomènes suivants :

a) *La solution de phosphotungstate de sodium à 20 $^0/_0$ donne avec :*

1° La solution d'un sel à 0,4 $^0/_0$ KCl, pas de trouble au bout de 30 minutes.
2° » » à 0,7 » , un trouble très faible au bout de 15 minutes qui est encore translucide au bout de 30 minutes.
3° » » à 1,0 » , un trouble faible au bout de 5 minutes qui est encore translucide au bout de 8 min , mais opaque après 10 m.
4° » » à 1,5 » , un trouble faible au bout de 15 secondes qui est encore translucide après 1 min., mais opaque après 2 min.
5° » » à 2 » , un trouble faible après 10 secondes qui est encore translucide après 30 secondes, mais opaque après 1 min.

b) *La solution de phoosphotungstate de sodium à 15 $^0/_0$ donne avec :*

6° La solution d'un sel à 1,0 $^0/_0$ KCl, un trouble faible au bout de 5 minutes qui est encore translucide après 12 min., mais opaque au bout de 15 m.
7° » » à 1,5 » , un trouble faible au bout d'une minute, encore translucide après 1 min. 1/2, mais opaque après 2 min.
8° » » à 2,0 » , un trouble faible après 30 secondes qui est encore translucide après 1 min., mais opaque après 1 m. 1/2.
9° » » à 2,5 » , un trouble instantané qui est encore translucide après 15 secondes, mais opaque après 20 secondes.

c) *La solution de phosphotungstate de sodium à 10 $^0/_0$ donne avec :*

10° La solution d'un sel à 1,0 $^0/_0$ KCl, un trouble faible au bout de 10 minutes qui ne s'accroît que très lentement.
11° » » à 1,5 » , un trouble faible après 1 minute, encore translucide après 5 minutes, opaque après 7 minutes.
12° » » à 2,0 » , un trouble faible au bout de 30 secondes, encore translucide après 2 minutes, mais opaque après 3 min.
13° » » à 2,5 » , un trouble instantané encore translucide après 15 secondes, mais opaque au bout de 30 secondes.

d) *La solution de phosphotungstate de sodium à 5 $^0/_0$ donne avec :*

14° La solution d'un sel à 2,5 $^0/_0$ KCl, pas encore de trouble après 15 minutes.
15° » » à 3,0 » , trouble instantané, encore translucide après 10 min.
16° » » à 3,5 » , trouble instantané encore translucide après 20 secondes, opaque après 30 secondes.
17° » » à 4,0 » , trouble instantané, encore translucide après 15 secondes, opaque après 20 secondes.

e) *La solution de phosphotungstate de sodium à 2,5 $^0/_0$ donne avec :*

18° La solution d'un sel à 4,0 $^0/_0$ KCl, pas de trouble au bout de 15 minutes.
19° » » à 4,5 » , trouble faible au bout d'une minute, encore faible après 10 minutes.

Des essais qui précèdent, il ressort que 0,7 $^0/_0$ KCl peuvent être nettement reconnus avec la solution de phosphotungstate à 20 $^0/_0$, 1,0 $^0/_0$ KCl avec les solutions à 20 et 10 $^0/_0$, 2,5 $^0/_0$ KCl avec les solutions à 10 et 5 $^0/_0$ et 4 $^0/_0$ KCl avec les solutions à 5 et 2,5 $^0/_0$. Les teneurs intermédiaires peuvent être reconnues avec une exactitude suffisante quand on possède un peu d'habitude. Une expérience de six

mois m'a montré, qu'en suivant exactement les prescriptions ci-dessus, les résultats obtenus sont aussi exacts que ceux que fournit le chlorure de platine. On peut appliquer la méthode aux sels renfermant jusqu'à 10 $^0/_0$ de KCl en se servant d'une solution de phosphotungstate à 1 $^0/_0$. Avec cette solution, les sels à 8 $^0/_0$ KCl ne donnent aucun trouble au bout de 10 minutes, ceux à 9 $^0/_0$ KCl donnent un faible trouble après 30 secondes et ceux à 10 $^0/_0$ KCl donnent un faible trouble après 15 secondes. La méthode a l'avantage d'être très économique et beaucoup plus rapide que les procédés actuellement employés pour le dosage de la potasse, mais pour de grandes quantités de sels de potasse, il faut avoir recours au chlorure de platine et à l'acide perchlorique, jusqu'au jour où l'acide phosphomolybdique pourra leur être substitué avec avantage.

Sur les causes d'erreur inhérentes au procédé Kerner-Weller pour la recherche des bases isomères de la quinine dans le sulfate de quinine.

Par **M. P. Biginelli** (*Extrait*).

(Communication faite au VI[e] Congrès de chimie appliquée).

Ce procédé date de 1863 (*Journal für analytische Chemie*, de Frésénius, vol. 1, p. 150) ; il fut ensuite modifié par Kerner lui-même (*Journal für analytische Chemie*, vol. XX) et plus récemment encore par Kerner et Weller (*Archiv. für Pharmacie*, t. XXV, p. 112, **1888**). Il fut l'objet de discussions scientitiques entre Jungfleisch, Würtz, Yvon, Guinochet, Marty et autre, et en somme, selon moi, on a voulu lui attribuer une portée trop rigoureuse et supérieure probablement à celle que lui attribuait l'auteur lui-même.

Cette méthode semble au premier abord d'une application très facile ; cependant son exécution est fort délicate, comme le dit aussi le D[r] Altan de Bucharest dans une communication au dernier Congrès de chimie appliquée à Berlin. Elle exige une attention particulière et rigoureuse, de plus, une connaissance des critiques de ce procédé pour que les résultats obtenus puissent être conformes à la vérité. C'est là probablement la raison de l'exclusion de ce procédé de la pharmacopée anglaise et l'explication des diverses exigences sur la pureté du sulfate de quinine commercial en alcaloïdes secondaires des pharmacopées des divers Etats qui ont adopté cet essai. Les pharmacopées allemande (éd. IV), autrichienne (VIII), romaine (III) admettent seulement 4 centimètres cubes de solution ammoniacale, $d = 0{,}96$, à 15°, la pharmacopée hollandaise 5 centimètres cubes, la suisse (III), 6 centimètres cubes, les pharmacopées française, italienne et celle des Etats-Unis, 7 centimètres cubes et la japonaise 7,5 c. c.

J'ai eu l'occasion d'analyser 14 échantillons de quinine provenant soit de diverses fabriques, soit d'une même fabrique, mais d'années différentes, dans aucun d'eux, l'essai Kerner-Weller, rigoureusement appliqué, n'a exigé moins de 5 centimètres cubes d'ammoniaque de densité 0,96.

Comment peut-on donc expliquer certaines exigences et comment doit-on admettre au contraire certaines tolérances ? C'est ce que je me suis proposé d'étudier.

Déjà le D[r] Altan a trouvé défectueux le procédé Kerner, modifié par Weller, tel qu'il est prescrit dans les pharmacopées allemande, suisse et roumaine et en a repris l'étude à trois points de vue : l'efflorescence du sel, la vérification de la densité de l'ammoniaque employée, la correction à apporter au résultat suivant l'élévation ou l'abaissement de la température de 15° pendant l'exécution de l'essai

Ces trois questions peuvent, il est vrai, influencer le résultat de l'essai Kerner, comme j'ai pu aussi le constater, mais ce ne sont pas les seules ni les plus importantes et les plus communes comme je le démontrerai ci-dessous. Dans l'exposé de mes observations sur l'essai Kerner-Weller j'ai conservé l'ordre même que l'on doit suivre dans son exécution.

Quinine effleurie. — Par quinine effleurie on entend, comme on le sait, le sulfate de quinine hydraté avec $2H^2O$, soit 4,60 $^0/_0$ d'eau. Ce sel hydraté est la forme la plus stable du sulfate de quinine à l'air. On l'obtient toutes les fois qu'on abandonne une quinine à l'air sec ou qu'on la laisse à la température ordinaire après l'avoir séchée de façon à lui faire perdre toute ou presque toute l'eau de cristallisation, ou bien encore quand on la fait cristalliser dans l'alcool à 25 $^0/_0$ (L'alcool absolu fournit au contraire un sel renfermant une molécule d'alcool pour une de sulfate basique).

Un sulfate de quinine basique, privé, par chauffage dans une étuve à eau, de toute son eau de cristallisation, deux fois de suite, a repris chaque fois, par un séjour de 24 heures à l'air, les 4,60 $^0/_0$ d'eau.

Il était naturel que cet hydrate, étant plus stable à l'air, fût choisi par la plupart des pharmacopées pour les pesées d'analyses. Aussi ne comprend-on pas suffisamment comment il est résulté des discussions qui se sont produites à la Société de Pharmacie de Paris entre les auteurs mentionnés ci-dessus, que pour obtenir des données exactes et comparables, la quinine devait être séchée à 100° et que, par suite, dans les pesées des quantités équivalant à 2 grammes de sulfate de quinine officinal, on devait tenir comte de l'eau de cristallisation qu'il renferme.

La pharmacopée des Etats-Unis prescrit elle aussi de peser la quinine après dessiccation à 100°. Le D[r] Altan ne trouve nullement nécessaire pour l'essai Kerner de déshydrater complètement la quinine à 100° et, de plus, il considère comme incomplètes les pharmacopées qui ont adopté ce procédé en ce qu'elles parlent seulement de quinine effleurie sans indiquer le temps nécessaire pour l'obtenir.

Il n'est pas possible de reconnaître une quinine effleurie à son seul aspect physique ; aussi le D[r] Altan a-t-il cherché un moyen de déterminer à coup sûr quand une quinine donnée l'est complètement. Dans ce but, il a cru suffisant de déterminer le temps qu'il faut pour qu'une quinine avec toute l'eau de cristallisation, maintenue à 40-50°, s'effleurisse complètement, c'est-à-dire renferme 4,60 $^0/_0$ d'eau ou $2H^2O$. Il a trouvé que deux heures suffisent pour obtenir la quinine avec 4,8-4,9 $^0/_0$ d'eau, mais si

l'on prolonge le chauffage, pendant trois heures par exemple, la quinine perd encore de l'eau jusqu'à ne renfermer que 4,1 %.

Je dirai tout d'abord que j'ai pu constater des résultats sensiblement les mêmes, en soumettant à l'essai de Kerner un même échantillon de quinine, soit après l'avoir effleuri à 40-50°, soit après l'avoir chauffé une ou deux fois à 95-100° pour lui enlever toute l'eau de cristallisation et l'avoir laissé ensuite à lui-même pendant 24 heures. La seule différence a résidé en ce que les solutions aqueuses des portions chauffées une ou deux fois vers 100° avaient une légère couleur de paille.

Aussi je tiens à faire remarquer que le chauffage de la quinine à une température supérieure à 40-50° suivi d'un séjour à l'air pendant 12-24 heures, n'a aucune influence sensible sur le résultat de Kerner. Dans ce cas, je ne trouve pas suffisamment justifiées les prescriptions de la pharmacopée des Etats-Unis (dessiccation à 100°), ni les préoccupations du Dr Altan (nécessité de déterminer l'eau de cristallisation et chauffage pendant deux heures exactement à 40-50° pour l'effleurissement de la quinine) car dans le premier cas les pesées sont malaisées en raison de la facilité avec laquelle la quinine anhydre, et au surplus électrisée, absorbe l'humidité pour former l'hydrate stable et dans le second cas la durée du chauffage (deux heures) peut être trop longue ou trop brève suivant la forme du vase employé.

Pour obtenir la quinine rigoureusement effleurie, il importe donc peu qu'elle ait été chauffée même au-dessus de 40-50° et plus ou moins longtemps, pourvu que l'on ait soin, avant de l'employer, de l'abandonner à l'air de 12 à 24 heures. Je proposerais aussi que cette condition soit appliquée non seulement à l'essai de Kerner, mais aux autres aussi et spécialement à l'essai de solubilité dans différents solvants :

Influence de l'eau de cristallisation sur le résultat de l'essai Kerner

Lenz a trouvé qu'une quinine qui consomme, avec l'eau de cristallisation ordinaire (16,15 %), 7 centimètres cubes d'ammoniaque dans l'essai de Kerner, en exige, au contraire, 11 centimètres cubes, quand elle est partiellement déshydratée (4,36 %). Avec deux quinines provenant de Stuttgard et l'autre de Java, j'ai obtenu les résultats suivants :

	AzH^3 employé
1° Essai avec une quinine contenant 14,3 % d'eau (2,18 gr.)	6 -6 1/2
2° » avec la même quinine effleurée.	6 1/3-6 2/3
1bis Essai avec la quinine de Java contenant 13,54 % d'eau (2,17 gr.)	5 1/2-6
2bis » avec la même quinine effleurée	6 -6 1/2

Ces résultats montrent que l'eau de cristallisation d'une quinine a réellement une légère influence, favorable, sur le résultat de l'essai Kerner et dans le même sens que celle trouvée par Lenz (*Zeitschrift für analytische Chemie*, XXVII, 627 ; **1888**), mais beaucoup moins forte.

Quantité d'eau pour l'essai Kerner

L'essai prescrit qu'à 2 grammes de quinine effleurie, l'on doit ajouter 20 centimètres cubes d'eau distillée ; qu'arriverait-il si la quantité d'eau était supérieure ou inférieure à 20 centimètres cubes ? Il se produit ce qui était à prévoir, une diminution ou une augmentation presque proportionnelles dans le nombre de centimètres cubes d'ammoniaque à 10 % à employer pour obtenir une solution limpide. Les résultats suivants, obtenus avec une quantité d'eau supérieure à 20 centimètres cubes, montrent que l'exactitude de l'essai Kerner dépend de l'emploi de la quantité d'eau exacte prescrite pour l'essai.

	Nombre de centimètres cubes de AzH^3
1° Essai Kerner normal.	6 -6 1/2
2° » avec 25 centimètres cubes H^2O	5 -5 1/2
3° » avec 30 centimètres cubes H^2O	4 1/2-5

Influence du chauffage a une températuee inférieure ou supérieure a 50-60° sur les résultats de l'essai Kerner

La plupart des pharmacopées n'attribuent pas à ce point une grande importance et disent de chauffer à 50-60° ; quelques-unes préconisent une température supérieure. Cependant les températures auxquels on obtient les solutions de quinine ont au contraire une grande influence sur le résultat de l'essai Kerner.

On a pris trois échantillons différents de quinine et sur chacun des échantillons effleuris, on a effectué l'essai Kerner, mais avec des solutions différentes obtenues par chauffage à des températures autres que 50-60°, les autres conditions de l'essai restant celles de la pharmacopée italienne. Les résultats ont été les suivants :

Echantillon N° 1		Echantillon N° 2 (renfermant 0,94 % de cendres)		Echantillon N° 3	
Températures	Nombre de centimètres cubes de AzH^3 employés	Températures	Nombre de centimètres cubes de AzH^3 employés	Températures	Nombre de centimètres cubes de AzH^3 employés
1° 30- 40°	6 1/4	1° 50- 60°	6 1/2	1° 50- 60°	6 1/2
2° 50- 60°	6 1/2	2° 70- 80°	7	2° 70- 80°	7
3° 70- 80°	7 1/2	3° 90-100°	7	3° 90-100°	5 1/2
4° 90 100°	6 1/2				

Ces résultats montrent que la température à laquelle on a obtenu les solutions de quinine a une influence plus ou moins marquée sur ces solutions et différente suivant la qualité de la quinine. Dans tous les cas, la consommation d'ammoniaque est maximum pour les solutions qui ont été portées à 70-80°.

Il était intéressant d'établir si les différences dans le nombre de centimètres cubes d'ammoniaque employés dans les essais précédents dépendaient de la qualité ou de la quantité des sels alcaloïdes dissous dans les différentes solutions ou à la fois de ces deux causes, en considérant comme fixe la petite quantité de sels minéraux solubles.

L'évaporation à sec des solutions jusqu'à poids constant, et dans les mêmes conditions pour les diverses solutions, démontre ce qu'a déjà montré l'auteur de l'essai par de nombreuses expériences avec des mélanges faits artificiellement, c'est-à-dire que pour le même échantillon de quinine, les différences dans le nombre de centimètres cubes d'ammoniaque employés sont en relation avec la quantité des alcaloïdes qui y sont dissous :

Echantillon N° 3			Echantillon N° 2		
Température à laquelle les solutions ont été obtenues	Centimètres cubes de AzH^3 employés	°/₀ du résidu de l'évaporation	Température à laquelle les solutions ont été obtenues	Centimètres cubes de AzH^3 employés	°/₀ du résidu de l'évaporation
1° 50-60°	6 1/2	0,2343	1° 50-60°	6 1/2	0,1840
2° 70-80°	7	0,2634	2° 70-80°	7	0,1908
3° 90-100°	5 1/2	0,1848	3° 90-100°	7	0,1904

Les résultats fournis par le deuxième échantillon diffèrent un peu de ceux obtenus avec le troisième mais ils sont dans le même sens.

Si nous comparons plutôt les résultats correspondants obtenus avec deux échantillons de quinine, nous observons que pour des quinines différentes la même quantité de centimètres cubes de AzH^3 employée ne correspond pas à la même quantité de résidu et, par suite, des impuretés ; ce qui prouve (on le savait déjà par les nombreuses expériences de Kerner) que le résultat de l'essai dépend aussi de la qualité des impuretés et cet auteur a démontré que la cinchonine et la cinchonidine ont la même sensibilité vis-à-vis de l'ammoniaque tandis qu'au contraire la quinidine est plus difficilement dissoute.

Formation des sulfates doubles de quinine et des autres alcaloïdes du quinquina température de leur décomposition

Le troisième échantillon de quinine ayant fourni des résultats différents pour des solutions obtenues à différentes températures, se prête mieux à une étude plus complète et nous le prendrons comme exemple. Nous avons repris précisément l'étude des trois résidus de quinine recueillis sur filtre provenant *des solutions ci-dessus étudiées.*

Comme ils ont repris les huit molécules d'eau, avant de procéder à d'autres opérations on les a fait effleurir séparément, puis sur chacun d'eux on a répété l'essai Kerner, mais, en maintenant les trois liquides pendant une demi-heure à 70-80°, les autres conditions de l'essai restant les mêmes.

Dans les essais ci-dessus, la solution obtenue en chauffant le liquide à 70-80° a exigé une plus grande quantité d'ammoniaque ; d'autre part, comme Kerner-Weller disent qu'il se forme des sels doubles de quinine et d'autres alcaloïdes du quinquina peu solubles quand on porte la solution dans l'eau à l'ébullition, de tels sels doivent être décomposés davantage à 70-80°, moins à 50-60° et pas du tout ou très peu à 90-100°. Dans ce second essai, où toutes les solutions ont été obtenues à 70-80°, on devait par conséquent employer moins d'ammoniaque pour la solution dans laquelle la quinine avait été déjà portée une première fois à 70-80°, plus pour celle qui avait été précédemment portée à 50-60° et plus encore pour celle dans laquelle le résidu de quinine avait été porté dans l'eau à 50-100°.

L'essai a confirmé ces prévisions : comme on le voit dans le tableau ci-dessous, les sels doubles de quinine et les autres alcaloïdes du quinquina, insolubles ou peu solubles, sont plus décomposables à la température de 70-80° qu'à 50-60°, température à laquelle on doit porter la solution de quinine pour effectuer l'essai Kerner suivant la pharmacopée :

1er essai		2e essai	
Température	Centimètres cubes de AzH^3	Température	Centimètres cubes de AzH^3
1° 50-60°	6 1/2	1° 70-80°	7
2° 70-80°	7	2° 70-80°	6 1/2
3° 90-100°	5 1/2	3° 70-80°	7 1/2

Autres influences dues a la température sur le résultat de l'essai Kerner

Influence de la durée du repos des solutions de quinine. Loi de Pickardt. — Si le chauffage d'une solution de quinine à une température supérieure à 50-60° peut troubler le résultat de Kerner, est-ce seulement en raison de la décomposition des sels doubles, ou pour d'autres raisons ? Si la question de la formation et de la décomposition des sels doubles était l'unique effet d'un chauffage au-dessus de

50-60°, après une série d'épuisements d'un même résidu de quinine à 70-80°, température à laquelle la décomposition des sels doubles est la plus complète, on devrait en dernier lieu obtenir un résidu de quinine pour lequel l'essai Kerner indiquerait une pureté relativoment grande, en comparaison d'autres résidus du même échantillon traités à des températures autres que 70-80°.

Dans ce but j'ai fait les essais suivants :

Je me suis procuré d'un même échantillon de quinine effleurie trois solutions préparées à différentes températures, en chauffant pendant une demi-heure la première à 50-60°, la seconde à 70-80° et la troisième à 95-100°, c'est-à-dire dans l'eau à l'ébullition. Ces trois solutions ont été répétées et obtenues trois fois de suite à la même température en opérant toujours sur les mêmes résidus de quinine. Il faut noter que pour pouvoir faire tous ces essais on a employé 10 grammes de quinine effleurie avec la quantité d'eau prescrite, pour chaque série de solutions, et avant d'obtenir une nouvelle solution, le résidu de quinine de la précédente a été rapidement effleuri. Sur ces trois séries de solutions filtrées on a effectué l'essai Kerner, en notant que pour les deux premières solutions on a opéré scrupuleusement suivant les prescriptions de l'essai, c'est-à-dire en laissant d'abord refroidir les solutions pendant 5 heures et avant de filtrer, en les portant ensuite pendant 2 heures dans un bain à 15° en agitant de temps en temps.

Pour les troisièmes solutions, au contraire, on a opéré un peu différemment : avant de les mettre dans le bain à 15° on les a laissées à elles-mêmes à la température ordinaire pendant 20 heures environ :

N° 1		N° 2		N° 3	
Température à laquelle les solutions ont été obtenues	Centimètres cubes de AzH^3 employés dans l'essai Kerner	Température à laquelle les solutions ont été obtenues	Centimètres cubes de AzH^3 employés dans l'essai Kerner	Température à laquelle les solutions ont été obtenues	Centimètres cubes de AzH^3 employés dans l'essai Kerner
50-60° 1	6 1/2	70-80° 1	7 1/2	95-100° 1	6 1/2
50-60° 2	6 1/2	70-80° 2	7 1/2	95-100° 2	6 1/2
50-60° 3	6	70-80° 3	6 1/2	95-100° 3	5 1/2

Ces essais montrent : 1° que les solutions obtenues à la même température donnent des résultats voisins ou mêmes identiques pour les deux premières solutions et tous dans le même sens ; 2° que les solutions obtenues à 70-80° exigent un nombre de centimètres cubes de AzH^3 plus élevé ; 3° que pour toutes les solutions, y compris celles obtenues à 50-60°, leur simple refroidissement et leur maintien ultérieur pendant 2 heures à 15° sont insuffisants pour le dépôt de tout le sel à cette température ; 4° qu'il est probable que les causes des résultats obtenus spécialement avec les solutions 2 sont les résultantes de plusieurs facteurs qui agissent de façon différente suivant la température à laquelle on porte les solutions de quinine pour l'essai ; parmi ces derniers il est presque certain qu'outre la formation et la décomposition des sels doubles, la vitesse de cristallisation doit agir.

Si la cause des différences de ces résultats résidait seulement dans la décomposition plus ou moins grande de ces mêmes sels doubles de quinine avec les autres alcaloïdes, on ne pourrait pas obtenir des résultats consécutifs égaux, quelle que soit la température où l'on a obtenu les solutions et particulièrement à 70-80°.

Les résultats obtenus avec les solutions 3, c'est-à-dire celles qui ont été abandonnées à la température ordinaire pendant 20 heures, pourraient au contraire démontrer jusqu'à un certain point cette vitesse de cristallisation, égale pour ces solutions, est plus élevée pour les solutions obtenues à 70-80°, et 95-100° et moindre pour celles obtenues à 50-60°, puisque la différence entre les deux premiers résultats et le troisième est moindre.

Le peu de régularité constatée dans la quantité d'ammoniaque exigée dans les différents essais, se rattache probablement à la diminution de vitesse de cristallisation provoquée par les substances autres que la quinine (loi énoncée par Pickart, *Zeitschr. für Physik.*, XLII, 17 et démontrée récemment par les Drs Padoa et Galeati, *Gazzetta chimica*, année XXXV, p. 181).

D'après cette loi les diminutions sont d'autant plus fortes que la molécule de la substance dissoute est plus grande, et, par suite, que le poids de l'impureté dissoute est plus grand. Cela s'expliquerait en considérant que la substance mère qui cristallise (dans notre cas, le sulfate de quinine) en est d'autant plus empêchée que la quantité d'impuretés est plus grande (sulfates des autres alcaloïdes) dont elle doit être tout d'abord séparée, indépendamment de la nature de cette impureté. Selon Pickart, ces diminutions seraient proportionnelles aux racines carrées de la concentration ; ainsi l'abaissement produit par quatre molécules devrait être double de celui fourni par une molécule. Des expériences ultérieures démontreront que la loi est plus complexe, qu'elle est vraie dans quelques cas et ne l'est pas dans d'autres.

Dans tous les cas, pour démontrer simplement qu'une plus ou moins grande vitesse de cristallisation pouvait plus ou moins influencer les résultats de l'essai Kerner, dans les cas où se seraient produits une élévation ou un abaissement de la température dans le chauffage des solutions ou leur refroidissement, j'ai encore entrepris les expériences suivantes :

J'ai réduit à un faible volume, un tiers environ par évaporation au bain-marie, trois portions des diverses solutions 1 ; je les ai laissé d'abord refroidir, puis je les ai reportées pendant quelque temps dans un bain à 15°. Après filtration à la trompe, j'ai effectué l'essai Kerner sur 5 centimètres cubes du

filtrat. Ces opérations ont eu pour but d'augmenter la quantité d'impuretés dans les solutions et par suite l'action nuisible de ces dernières pour le dépôt de la quinine.

1° La solution obtenue à 50-60°, qui exigeait d'abord 6 centimètres cubes et demi d'ammoniaque réduite à un tiers environ de son volume, a demandé 10 centimètres cubes d'ammoniaque ;

2° La solution obtenue à 70-80° qui avait d'abord exigé 7 centimètres cubes d'ammoniaque en a demandé plus de 18 centimètres cubes ;

3° La solution obtenue à 95-100° qui avait d'abord exigé 6 centimètres cubes et demi d'ammoniaque, en a demandé 9 centimètres cubes.

Comment expliquer, autrement que par la diminution de la vitesse de cristallisation produite par une plus grande quantité d'alcaloïdes secondaires de quinquina, la façon dont se comporte le résidu de la seconde solution, c'est-à-dire de celle obtenue à 70-80°, qui, après avoir été maintenue dans le bain à 15° pendant 2 heures et quart (une heure de plus que la première et une demi-heure de plus que la troisième), a cependant moins cristallisé que les autres et a exigé par suite un nombre de centimètres cubes d'ammoniaque plus élevé ? La façon dont se comporte cette solution montre encore une fois qu'elle renferme une plus grande quantité d'impuretés, autrement dit que les sels doubles se décomposent plus à la température de 70-80° qu'à toute autre température.

Si cette façon de voir est conforme à la vérité, en prolongeant de beaucoup la durée du repos de telles solutions l'effet de la diminution de vitesse de cristallisation doit presque disparaître. Dans ce but on a répété la même opération sur les solutions N° 3 (voir le mémoire original) et les résultats obtenus après 15 heures de repos démontrent que la loi de Pickart est en partie vraie, même dans ce cas.

Toujours pour démontrer qu'une élévation de température (70-80°) dans la préparation de la solution de quinine pour l'essai Kerner et que la vitesse de cristallisation des sels de quinine qui en résulte peuvent influencer cet essai et peuvent même être les seules causes d'erreur, on a encore fait les expériences suivantes :

Les trois résidus de quinine qui ont servi pour préparer les solutions N° 3 ont été de nouveau effleuris, puis ont fourni trois autres solutions, mais dans les mêmes conditions que les solutions N° 1 et N° 2 ; c'est à-dire celles de l'essai, à l'exception de la température à laquelle ont été portées les solutions de quinine.

Les résultats de l'essai Kerner avec les nouvelles solutions devaient être dans le même sens et dans le même rapport et peu différents de ceux obtenus avec les solutions N° 1 et N° 2. Les résultats obtenus (col. 4) sont comparés avec ceux fournis par les solutions précédentes :

Température à laquelle les solutions ont été obtenues	Résultats de l'essai Kerner			
	1	2	3	4
1° 50- 60°	6 1/2	6 1/2	6	5 1/2
2° 70- 80°	7 1/2	7 1/2	6 1/2	6
3° 95-100°	6 1/2	6 1/2	5 1/2	5 1/2

Ils confirment les prévisions ci-dessus et mettent de plus en évidence la quantité relativement plus grande d'ammoniaque toujours exigée par la solution obtenue en chauffant à 70-80° quelle que soit la durée du refroidissement.

Les trois résidus de quinine provenant des solutions de la colonne 4 du tableau précédent, ont été de nouveau traités par la quantité d'eau prescrite par l'essai Kerner et les solutions ont été portées pendant une demi-heure à 70-80°, soumises au refroidissement pendant 5 heures puis maintenues pendant 2 heures à 15°. Après filtration on les a encore portées pendant une demi heure à 15°. Les nouveaux résidus de quinine provenant de ce dernier essai ont subi un nouveau traitement, le premier à 70-80°, les deux autres à 50-60°. Les résultats fournis par ces deux essais ont été les suivants :

Température à laquelle les solutions ont été obtenues	Centimètres cubes de AzH^3 employés	Température à laquelle les solutions ont été obtenues	Centimètres cubes de AzH^3 employés	Température à laquelle les solutions ont été obtenues	Centimètres cubes de AzH^3 employés
1° 50- 60°	5 1/2	1° 70-80°	6 3/4	1° 70-80°	6
2° 70- 80°	6	2° 70-80°	6	2° 50-60°	5 1/2
3° 95-100°	5 1/2	3° 70-80°	6 1/2	3° 50-60°	5 1/2

Manière dont se comportent les solutions obtenues à différentes températures. — Comme complément à l'étude de l'influence de la température à laquelle on porte les solutions de quinine sur le résultat de l'essai Kerner, on a fait de plus les essais suivants, dans le but d'étudier la façon dont se comportent les résidus des diverses solutions obtenues à des températures différentes.

On a fait évaporer au bain marie presque à sec 100 centimètres cubes de chacune des solutions de la colonne 4 du tableau ci-dessus. Les trois résidus ont été repris par 20 centimètres cubes d'eau distillée, portés pendant une demi-heure à 50-60° puis soumis à l'essai Kerner. Pendant le traitement par l'eau des trois résidus encore humides, on a constaté que le moins soluble était le troisième, c'est-à-dire celui qui provenait de la solution obtenue à 95-100°, et que le plus soluble était le second, provenant de la solution obtenue à 70-80°.

La solution fournie par le résidu a exigé 8 centimètres cubes et demi à 9 centimètres cubes d'ammoniaque, tandis que les deux autres en ont consommé plus de 16 centimètres cubes. Ces résultats tendraient

à confirmer ce qui a été déjà dit précédemment à propos des composés doubles, et à expliquer les résultats alors obtenus. Il est toujours important de constater que le résidu obtenu avec les solutions de quinine soumises à 70-80° est ordinairement non seulement plus abondant mais aussi plus soluble que les résidus correspondants obtenus à d'autres températures ; ce qui montre qu'à cette température, ou bien la quinine prend une autre forme plus soluble, ou bien que les sels doubles se décomposent plus qu'à tout autre.

Influence de la durée du chauffage des solutions de quinine sur le résultat de l'essai Kerner

Quand on maintient une solution de quinine à 50-60° non pas pendant une demi-heure, comme le prescrivent les pharmacopées, mais pendant trois quarts d'heure, l'influence sur le résultat de l'essai est très faible et diminue plutôt le nombre de centimètres cubes de solution ammoniacale que l'on doit employer. Deux essais consécutifs effectués avec la même quinine ont donné 6 centimètres cubes et quart d'ammoniaque, au lieu de 6 centimètres cubes et demi. Si l'on prolonge davantage le chauffage des solutions de quinine, une heure par exemple, ou plus, la quantité de AzH^3 exigée augmente alors légèrement (6 centimètres cubes trois quart par exemple, au lieu de 6 centimètres cubes et demi). Il se produit probablement en prolongeant le chauffage ce que l'on observe en chauffant pendant un temps plus court à une température supérieure à 50-60°.

Influence de la toile et du filtre sur le résultat de l'essai Kerner

La fixation par le papier de quelques substances comme les matières colorantes, les alcaloïdes, les alcalis, les sels minéraux, etc., bien que déjà connue, a fait cependant tout récemment l'objet d'une étude approfondie, au point de vue analytique, de M. Mansier (*Revue des falsifications*, **1902**, p. 115).

Dans le cas particulier de la quinine et des alcaloïdes du quinquina, une notable influence du papier du filtre sur le résultat de l'essai Kerner a déjà été observée par Lenz et par Schaefer (*Pharmaceutischen Zeitschrift*, **1887**, N° 46). J'ai cependant voulu étudier l'existence de cette fixation par la toile ordinaire et par le papier à filtrer Berzélius, car beaucoup de pharmacopées, et en particulier la dernière édition de la pharmacopée autrichienne VIII, donnent trop peu ou pas du tout d'importance à ce fait.

La pharmacopée allemande a déjà prescrit de filtrer d'abord à travers de la toile, puis du papier suédois, en donnant les dimensions de la toile et du papier pour opérer toujours dans les mêmes conditions et obtenir des résultats comparables.

Mes expériences concordent parfaitement avec quelques autres déjà faites à ce sujet par Fischer et Hartwich (Hager, *Handbuch der Pharmazeut. Praxis*, 1 vol. **1900**, p. 670). Une quinine dont la solution, passée à travers la toile et le filtre prescrits par l'essai Kerner, exigeait 6 centimètres cubes de AzH^3, en exige, au contraire, 7 centimètres cubes et demi lorsque la solution est obtenue de façon à rendre presque nulle la filtration à travers la toile et le papier. On la prépare en traitant 10 grammes de quinine par 100 centimètres cubes d'eau et après le refroidissement prescrit à 15° en filtrant rapidement à la trompe avec un disque de papier de 2 centimètres de diamètre ; l'action du papier sur la solution est ainsi réduite à une quantité négligeable. Cette solution soumise à l'essai Kerner a fourni les résultats suivants :

	Centimètres cubes de AzH^3 employés
1° Solution telle quelle	7 1/2
2° » passée à travers un filtre de papier de 7 cent.	6 1/2-7
3° » » deux filtres	6 1/4-6 1/2
4° » » de la toile puis le filtre	6 1/4-6 1/2

Autre exemple : Avec le même échantillon de quinine on a préparé une seconde solution de 100 centimètres cubes en chauffant à 70-80° ; en répétant sur cette dernière les essais précédents, on a obtenu les résultats suivants :

	Centimètres cubes de AzH^3 employés
1° Solution telle quelle	8
2° » passée à travers un filtre de papier de 7 cent.	7 -7 1/2
3° » » deux filtres	6 1/2-7
4° » » la toile et le filtre	6 3/4-7

Ces résultats démontrent : 1° que le papier a non seulement une influence importante sur le résultat de l'essai Kerner, mais proportionnelle à son épaisseur ; 2° que la toile a une influence de même nature et de même intensité ; 3° que pour avoir des résultats comparables, il est d'une importance capitale d'employer toujours des filtres non seulement de la même grandeur, mais formés de papier ou de toile de même nature et de même épaisseur.

Dans l'essai Kerner il serait plus rationnel d'employer les seconds plutot que les premiers 5 centimètres cubes de la solution filtrée

En raison de l'influence plus ou moins marquée des filtres, on peut immédiatement se demander, si, dans l'exécution de l'essai Kerner, il ne serait pas plus rationnel de se servir des seconds 5 centimètres cubes de solution filtrée plutôt que des premiers. Si une partie du sulfate de quinine de la solution est retenue et fixée par le papier du filtre en quantité variable selon son épaisseur et sa faculté de se laisser traverser par les solutions d'alcaloïdes, de cette façon le filtre serait saturé presque complètement de

quinine par les premiers 5 centimètres cubes et les seconds 5 centimètres cubes de solutions filtreraient ensuite avec une très faible perte en quinine : le résultat serait ainsi moins assujetti à l'influence du papier et, par suite, plus conforme à la vérité. En d'autres termes, de deux résultats obtenus avec le même échantillon de quinine, la seule variante des conditions de l'essai étant la qualité du papier à filtrer, les plus voisins et les plus conformes à la vérité seront toujours ceux obtenus en opérant sur les seconds plutôt que sur les premiers 5 centimètres cubes de solution filtrée.

Ce but serait plus facilement atteint si, au lieu d'opérer sur 2 grammes, on employait 3-4 grammes de quinine effleurie avec 30-40 centimètres cubes d'eau distillée (la pharmacopée autrichienne, VIII[e] édition récemment parue, indique d'opérer sur 5 grammes). De cette façon on pourrait obtenir les avantages suivants : 1° les différences dans la fixation des alcaloïdes par des toiles ordinaires seraient moins sensibles parce qu'elles porteraient sur une plus grande quantité de liquide ; 2° comme on peut obtenir facilement 30 centimètres cubes environ de liquide filtré, on aurait une plus grande quantité de matière précieuse, pour contrôler des résultats obtenus ; 3° en faisant passer à travers le même filtre de papier de 7 centimètres une plus grande quantité de liquide, les dernières portions de ce dernier ne subiraient plus aucune modification en raison du papier employé. En employant par suite les dernières portions du filtrat pour l'essai Kerner, on doit toujours obtenir le même résultat quelle que soit la nature du papier.

A ce sujet, j'ai pu observer qu'en faisant passer deux portions de la même solution de quinine à travers deux filtres de 7 centimètres formés de papiers différents (papier Berzélius et papier à filtrer ordinaire), après le passage des 15 premiers centimètres cubes environ l'action du papier devient presque nulle ; les solutions obtenues donnent, en effet, à l'essai Kerner les mêmes résultats. Ce fait qui a en lui-même peu d'importance peut, dans quelques cas, prendre une grande valeur dans l'appréciation d'une quinine par des personnes différentes et à divers moments.

Pour l'exactitude de l'essai Kerner on exige la constance de la température de 15° des deux solutions pendant qu'on les mélange

Quand on ajoute à la solution de quinine à 15° la solution ammoniacale à 15° et qu'on mélange de la façon indiquée dans l'essai Kerner, la température du mélange monte par suite de la réaction jusque vers 16°. Le D[r] Altan, déjà cité, avait aussi fait cette observation et, pour réparer l'erreur produite, il avait indiqué d'employer la correction proposée par la pharmacopée des Etats-Unis. A cet inconvénient, il faut encore en ajouter un autre : quand la température de l'air ambiant est supérieure à 15°, ce qui est le cas le plus fréquent, celle du mélange augmente plus ou moins rapidement pendant l'agitation, qui doit être relativement lente, et elle peut atteindre 17°.

Les D[rs] Hager et Prunier ont trouvé qu'une élévation de température de la solution ammoniacale aussi bien que de la solution de quinine augmente la solubilité des alcaloïdes du quinquina dans la solution ammoniacale et que. par suite, la quantité de cette dernière nécessaire à leur dissolntion est diminuée presque proportionnellement à cette élévation. Ces auteurs ont indiqué que, dans l'essai Kerner, à chaque degré correspondent 0,2 c. c. à 0,3 c. c. de solution ammoniacale en plus. Aussi le D[r] Altan propose-t-il, dans tous ces cas, de faire une correction et de diminuer précisément la quantité d'ammoniaque à employer de 0,5 c. c. pour chaque degré en plus dans la température de chacune des solutions.

Cette correction cependant ne tient pas compte de l'influence de la température ambiante sur le mélange des deux liquides pendant leur agitation. En modérant convenablement cette dernière et avec une température ambiante convenable, on peut obtenir, comme je l'ai dit, jusqu'à deux degrés d'augmentation dans la température du mélange et, par suite, rendre limpide le liquide qui serait resté trouble ou opalescent si la température était restée de 15°. On peut donc déclarer bonne une quinine qui aurait dû être refusée si la température était restée constante à 15° pendant l'agitation.

Un autre inconvénient observé quand la température ambiante est supérieure à 20° réside en ce que lorsqu'on extrait le petit cylindre ou le tube à essai du bain à 15° pour ajouter la solution ammoniacale, les parois du cylindre se recouvrent d'une buée qui empêche de voir le moment où l'on atteint la limpidité parfaite.

Pour éviter tous ces inconvénients et toute correction dont l'exactitude serait toujours difficile et problématique, il est nécessaire que le mélange des deux solutions à 15° soit fait dans des petits cylindres immergés dans un bain à 15°, que cette température soit maintenue constante pendant l'agitation et que celle-ci soit effectuée avec précaution dans le bain même.

La façon d'ajouter la solution ammoniacale n'a pas d'influence sur le résultat de l'essai Kerner

Quant aux 5 centimètres cubes de solution de quinine, on ajoute la quantité de AzH^3 ($d = 0{,}96$) voulue par la pharmacopée, on prescrit de le faire en une seule fois et de mélanger les deux liquides très doucement. Quelles sont les raisons de ces précautions ou mieux que se produit-il quand ces précautions ne sont pas observées ?

En ce qui concerne le premier point, l'addition de la solution ammoniacale, je puis affirmer que dans de nombreuses expériences effectuées sur un même échantillon de quinine qui exigeait normalement 6 centimètres cubes de AzH^3, je n'ai pas obtenu de différence appréciable en ajoutant la quantité d'ammoniaque en deux ou trois fois, pourvu qu'on maintienne constantes les températures des deux liquides et de leur mélange et, ce qui est plus important, pourvu qu'on fasse le mélange très doucement. La précaution d'ajouter toute l'ammoniaque en une seule fois ne peut, par conséquent, avoir d'autre justification que dans les inconvénients produits par une agitation trop rapide des liquides ou dus à l'élévation de température que peut subir le mélange pendant l'agitation même.

Le mode d'agitation du mélange liquide a une grande influence sur le résultat de l'essai Kerner

La façon dont on produit le mélange des deux liquides a une très grande importance. Ce fait qui dépend exclusivement de l'appréciation et de l'état personnel de l'opérateur, devient d'une gravité exceptionnelle dans l'essai Kerner et par suite dans le jugement auquel il peut donner lieu, comme je le démontrerai dans la suite.

A ce sujet, j'ai pu observer qu'avec la même solution de quinine qui exigeait normalement 6 centimètres cubes de AzH^3 ($d = 0{,}96$) avec une douce agitation, en effectuant, au contraire, le mélange des deux liquides plus ou moins rapidement, il se forme dans le liquide des grumeaux plus ou moins gros selon l'agitation ; ces grumeaux tendent à surnager et pour les dissoudre il faut 3 et même 4 centimètres cubes d'ammoniaque de plus que la quantité nécessaire.

La même quinine peut donc être acceptée ou refusée selon l'état de l'opérateur. Que se produit-il dans une telle agitation et quels sont les composés formés qui peuvent rendre l'essai Kerner dangereux dans l'appréciation de la qualité d'une quinine ?

Hydrate de quinine par précipitation lente. — La quinine qui se sépare dans les conditions de l'essai Kerner, c'est-à-dire de précipitation relativement lente, et qui se rassemble lentement à l'état de poudre au fond du vase, est l'hydrate de quinine communément décrit avec $3H^2O$, soit avec 14,28 % d'eau. En effet, une partie de la quinine ainsi obtenue a été recueillie par essorage, rapidement séchée avec du papier et pulvérisée.

1,5015 gr. de cette quinine, placés dans le vide sur l'acide sulfurique, ont perdu 0,202 gr. d'eau, ce qui correspond à 13,67 %, au lieu de 14,28. C'est donc de l'hydrate de quinine avec $3H^2O$ qui se dépose lentement, cristallisé en touffes d'aiguilles soyeuses, d'une solution étendue de sulfate de quinine avec de l'ammoniaque en excès. Cet hydrate cristallisé est assez stable à l'air.

Quand, dans les conditions mêmes de l'essai Kerner, on précipite une solution de sulfate de quinine par une solution ammoniacale en excès et qu'on agite le liquide fortement, la quinine, au lieu de se précipiter au fond du vase, se sépare du liquide et se rassemble à la surface en masse spongieuse ; et l'on observe ce qui se produit précisément quand, dans l'exécution de l'essai Kerner, on agite un peu fortement le mélange des deux solutions. La quinine a été recueillie rapidement sur un filtre, essorée, séchée immédiatement sur du papier à filtrer. Cet hydrate de quinine, pressé dans du papier et maintenu quelques minutes entre les doigts, se liquéfie comme une matière grasse et est absorbé par le papier ; si on le laisse, au contraire, à l'air, il durcit et, au bout de quelques heures, on peut le tenir entre les doigts sans qu'il fonde. Une partie (2,0275 gr.) a été pulvérisée rapidement et placée dans le vide sur de l'acide sulfurique. Après 48 heures on a observé une perte de 0,595 gr., soit 29,34 %. Le résidu sec a été ensuite abandonné à l'air et il n'a repris que 6,5 % d'humidité.

Une autre portion de l'hydrate a été séchée dans du papier, puis maintenue, toujours enveloppée de papier à filtrer, pendant 4 à 5 heures sous une presse. Au bout de ce temps les bords de la masse étaient effleuris. — 1,806 gr. de ce produit, après une grossière pulvérisation, ont été placés dans le vide sur l'acide sulfurique comme la première portion et abandonnés le même temps. On observe une perte de 0.4285 gr., soit de 23,67 %.

Ce dernier essai démontre que l'hydrate de quinine en question perd à l'air une partie de son eau. Dans deux essais consécutifs on a trouvé que le composé laissé à l'air se transforme en un hydrate contenant tantôt 7,98 % d'eau, tantôt 7,44 %. Par conséquent, l'hydrate de quinine, obtenu en précipitant et en agitant une solution de sulfate de quinine avec de l'ammoniaque en excès, perd à l'air graduellement une grande partie de son eau, de façon à former un hydrate stable, auquel tendent tous les hydrates de quinine, qu'ils contiennent plus ou moins d'eau.

Nature de l'hydrate de quinine par précipitation agitée. — L'hydrate, formé dans les conditions cidessus, est peut-être celui qu'a décrit Oudemanns (*Berl. Ber.*, 6, 1165) avec $9H^2O$, amorphe, perdant rapidement de l'eau à l'air ; mais il est plus probable qu'il doit être l'autre hydrate obtenu par Hanamann de la même manière mais avec $8H^2O$ (30,77 % d'eau), d'autant plus qu'il possède la même propriété, indiquée par cet auteur, de fondre sous une faible chaleur en une huile qui est absorbée par le papier.

Ce qui est plus étrange dans la façon dont se comporte cet hydrate, c'est qu'avec n'importe quelle solution limpide obtenue comme dans l'essai Kerner, même additionnée de trois à quatre fois son volume d'eau, il suffit d'agiter un peu fortement pour qu'il se forme et qu'il se sépare à la surface du liquide même.

Le même fait se produit si, à la solution ammoniacale, on substitue une solution de soude caustique ou de carbonate, comme le prescrit la méthode Kubli (*Zeitschrift für analytische Chemie*, XXXVIII, 378).

Après l'agitation les liquides sont abandonnés à eux-mêmes, au bout de quelques heures (plus rapidement avec des liquides plus dilués et précipités par la soude caustique), le produit se décompose et tout redevient limpide. Si l'on agite alors de nouveau fortement, le même composé se reforme en même quantité et disparaît par le repos.

Cette propriété d'un tel hydrate de quinine peut s'expliquer par l'insolubilité, l'instabilité et la transformation en hydrate plus soluble qui se produit même en présence de la solution aqueuse ammoniacale.

Influence de quelques substances étrangères a la quinine sur le résultat de l'essai Kerner

Parmi les substances qui peuvent souiller un sulfate de quinine commercial, à part les sulfates des alcaloïdes secondaires du quinquina que recherche précisément l'essai Kerner, quelques-unes sont inhérentes à la méthode de préparation et de purification employée, d'autres sont introduites par fraude.

Laissant de côté ces dernières très variées et très nombreuses, je ne m'occuperai que des premières, celles qui sont inhérentes à la préparation et à la purification de la quinine, et qui se trouvent, heureusement en très petite quantité, dans toutes les quinines commerciales.

Influence des alcaloïdes libres. — Tous les échantillons de quinine, du moins ceux que j'ai essayés au nombre de six, mis dans un filtre de Schleicher et Schüll et épuisés dans un appareil de Sohxlet par de l'éther de pétrole, ont toujours donné un résidu éthéré formé d'alcaloïdes libres, mais plus souvent d'alcaloïdes libres et de matières grasses. La proportion de ces substances variait entre un minimum de 0,05 et un maximum de 0,15 % de la quinine effleurie employée. Ces résidus ne renfermaient pas la moindre trace de sulfates qui auraient pu être entraînés mécaniquement, car la solution chlorhydrique de 0,057 gr. de ce résidu était très fluorescente mais ne donnait aucun trouble avec le chlorure de baryum. Pour établir si ces alcaloïdes libres pouvaient avoir quelque influence sur le résultat de l'essai Kerner et dans quelle proportion, j'ai fait les essais suivants :

Les deux échantillons de quinine qui contenaient respectivement l'un 0,04 et l'autre 0,10 % de cendres, ont été épuisés dans un appareil de Soxlet à reflux par l'éther de pétrole pour enlever les alcaloïdes libres. Sur ces deux résidus épuisés, après les avoir maintenus quelque temps à 40-50° jusqu'à disparition complète de l'odeur de pétrole, on a effectué l'essai Kerner en même temps qu'avec l'échantillon de quinine effleuri et non lavé. On a obtenu les résultats suivants :

	Centimètres cubes de AzH^3 employés	
	Quinine avec 0,04 % de cendres	Quinine avec 0,10 % de cendres
Quinine non épuisée	6 1/2-7	6-6 1/2
» épuisée	5 1/2	5-5 1/2

Un autre essai a été fait avec une quinine préparée artificiellement qui contenait 0,094 % de cendres et 2,83 gr. % de quinine libre. Sur cette quinine aussi, épuisée et non épuisée, on a répété l'essai Kerner et on a déterminé le résidu sec des solutions. Les résultats ont été les suivants :

	Quinine avec 0,094 % de cendres	
	Centimètres cubes de AzH^3 employés	Résidu %
Quinine non épuisée	9	0,2154
» épuisée	6 1/2	0,1746

Ils démontrent : 1° que les alcaloïdes libres et les substances extractives qui se trouvent dans les quinines commerciales, ont une influence importante sur le résultat de l'essai Kerner ; 2° que la quinine libre et les autres alcaloïdes secondaires se dissolvent dans les solutions suivant leur coefficient de solubilité, comme le montre le pourcentage des résidus obtenus ; par suite, l'augmentation du nombre de centimètres cubes d'ammoniaque est précisément due aux alcaloïdes dissous.

Nota. — Toutes les solutions de quinine ont une réaction alcaline au papier de tournesol ; cette alcalinité pourrait être due exclusivement aux alcaloïdes libres. On a de plus observé que les solutions, obtenues à chaud, de quinines qui renferment une certaine quantité d'alcaloïdes libres se prennent en une masse presque solide par refroidissement, même si elles sont agitées presque continuellement ; fait que je n'ai pas rencontré avec les solutions de quinine épuisées avec de l'éther de pétrole.

Influence des sels minéraux solubles

On sait depuis longtemps que quelques sels minéraux solubles influent sur la solubilité du sulfate neutre de quinine et, par suite, sur le résultat de l'essai Kerner. On sait plus précisément que les sulfates alcalins et alcalino-terreux et quelques sulfates métalliques diminuent la solubilité du sulfate de quinine et que les chlorhydrates des mêmes métaux, au contraire, l'augmentent (*Dict. de Wurtz*, **1893**, p. 740, V, II°).

Les expériences de Duclaux (*Annales de l'Institut Pasteur*, VI, **1892**) sur la précipitation du sulfate neutre de quinine de ses solutions à l'aide de solutions de sulfate d'ammoniaque sont à ce sujet très démonstratives.

Pour cette raison la plupart des pharmacopées allemande, anglaise, française, autrichienne, belge et japonaise, prescrivent que le sulfate de quinine ne doit pas laisser de résidu. Cette expression, rigoureusement interprétée, pourrait être absurde, car toutes les quinines commerciales renferment des sels minéraux. Dans quatorze échantillons analysés, qui correspondaient parfaitement aux essais de la pharmacopée italienne officielle, j'ai toujours trouvé une petite quantité de sels minéraux, depuis un minimum de 0,04 jusqu'à un maximum de 0,1 % de la quinine effleurie.

Et ces quantités de sels minéraux solubles, apparemment faibles, peuvent avoir une grande influence sur les résultats de l'essai Kerner comme nous le verrons dans la suite.

Aussi à ce point de vue la pharmacopée italienne est-elle plus logique : en prescrivant « qu'une quinine ne doit pas contenir comme sels minéraux solubles une proportion supérieure à 0,16 %, en cendres », elle a voulu admettre la présence de ces sels, présence cependant limitée à la quantité qu'il est possible de trouver même dans une quinine suffisamment purifiée sans qu'elle puisse permettre des additions spéciales dans le but de fraude avec des alcaloïdes secondaires. Pour démontrer l'existence de l'action des sels alcalins indiqués ci-dessus sur le résultat de l'essai Kerner, il suffit de citer les expériences suivantes :

Un sulfate neutre de quinine qui exigeait 5 centimètres cubes d'ammoniaque $d = 0,96$ à 15°, en demandait 6 centimètres cubes après avoir été additionné de 3 milligrammes de chlorure de sodium, et seulement 3,5 c. c. après addition de 3 milligrammes de sulfate de sodium.

Cette grande influence des sels alcalins sur les résultats de l'essai Kerner donnerait raison à la plupart des pharmacopées qui prétendent que la quinine ne doit pas laisser de résidu, si cependant cela était possible.

Il est donc nécessaire que ces sels solubles, dans une analyse de quinine, soient non seulement déterminés, mais qu'il soit fixé une limite de tolérance, au delà de laquelle les fraudes de la quinine par les alcaloïdes secondaires sont possibles.

Limite de tolérance des sels minéraux solubles. — La limite de tolérance des sels minéraux solubles admise par la pharmacopée italienne dernière édition (0,16 %) peut être dans bien des cas excessive, car ceci revient à tolérer 0,0032 gr. de sels minéraux pour 2 grammes de sulfate de quinine effleuri, quantité nécessaire pour l'essai Kerner. Or, comme l'ont démontré les résultats des deux dernières expériences, si cette quantité est formée de sulfates alcalins, ce qui arrive ordinairement, on pourrait admettre comme bonne une quinine impure ; le contraire pourrait se produire si ces sels étaient des chlorures.

Les analyses de quatorze échantillons de quinine commerciale qui provenaient de maisons différentes ou de la même maison mais d'années différentes, et dans lesquels le dosage des cendres a été fait selon les prescriptions de la pharmacopée italienne, ont donné dans un cas seul une teneur de 0,1 % de cendres et dans tous les autres cas un nombre inférieur. Ce fait, selon moi, devrait amener les commissions des différentes pharmacopées à établir précisément dans les analyses de la quinine, la détermination des sels minéraux solubles de la façon indiquée par la pharmacopée italienne, en réduisant cependant la limite maximum prescrite par cette dernière de 0,16 à 0,1 %.

Conclusions

A la suite des expériences précédemment décrites, je devrais terminer, moi aussi, ce travail par les mêmes paroles prononcées par le Dr Altan, à l'occasion du dernier Congrès de chimie appliquée à Berlin : la réussite de l'essai Kerner est très délicate, étant donné qu'elle dépend de plusieurs facteurs. Je me permets d'ajouter encore que, pour un essai qui devrait être à la portée de chimistes même peu expérimentés et possédant des moyens de laboratoire limités, il est bien défectueux. Aussi faut il espérer que l'on trouvera bientôt un autre essai plus simple, par suite plus pratique, qui pourra utilement le remplacer.

Il faut cependant convenir que pour le moment nous n'avons pas d'autre méthode plus pratique qui permette, comme l'essai Kerner, de découvrir les impuretés de la quinine en alcaloïdes secondaires du quinquina ; d'autre part, cet essai bien exécuté et convenablement accompagné d'autres essais, peut toujours donner des résultats utiles.

Il résulte des expériences ci-dessus que dans les analyses du sulfate basique de quinine, pour obtenir des résultats convenables avec l'essai Kerner, on doit se conformer à des conditions déterminées qui peuvent être ainsi résumées :

1° La quinine doit être complètement effleurie pour éviter des erreurs dans sa pesée et la légère influence que l'eau peut exercer sur le résultat de l'essai ;

2° Pour obtenir une quinine complètement effleurie il n'est pas toujours nécessaire ni suffisant de la chauffer pendant deux heures à 40-50°, mais on peut la chauffer à une température supérieure et pendant un temps moindre pourvu qu'on l'abandonne ensuite de douze à vingt-quatre heures à la température ordinaire ;

3° La quantité d'eau nécessaire pour l'essai doit être mesurée avec une certaine exactitude ;

4° La température pendant le réchauffement de la solution doit être maintenue bien fixe ; si elle varie on peut avoir des résultats tout à fait différents ;

5° La durée du refroidissement de la solution doit être bien fixée, ainsi que la durée précise du séjour dans un bain à 15° ;

6° Il faut que les filtres de toile et de papier soient toujours de la même nature et des mêmes dimensions ;

7° La température des deux solutions de quinine et d'ammoniaque doit être maintenue à 15°, même pendant la durée de leur mélange ;

8° Le mélange de ces deux solutions doit être fait très doucement pour éviter la formation de l'hydrate de quinine à $8H^2O$, peu soluble.

Considérations. — Les résultats obtenus ci-dessus conduisent encore aux considérations suivantes :

1° Deux résultats identiques fournis par des quinines différentes n'indiquent pas toujours une égale quantité d'impuretés, tous les alcaloïdes secondaires du quinquina n'étant pas également sensibles à l'action de la solution ammoniacale ;

2° Deux résultats identiques fournis par des quinines différentes peuvent dépendre de proportions différentes existant entre la quantité d'alcaloïdes libres et celle des sels minéraux solubles ;

3° Selon l'essai Kerner une quinine pure qui renferme de la quinine pure libre peut être déclarée mauvaise ;

4° L'essai Kerner est un essai incomplet même pour déceler les alcaloïdes secondaires du quinquina ; on doit y joindre le dosage des cendres et l'essai de solubilité, en particulier dans le mélange d'alcool et de chloroforme.

Propositions. — Enfin pour rendre plus utiles et plus uniformes les résultats de l'essai Kerner, je me permets encore de soumettre au jugement autorisé des membres de ce congrès, les questions suivantes :

1° Dans les analyses de la quinine n'y aurait-il pas lieu de proposer que les pharmacopées indiquent l'emploi de la quinine effleurie non seulement pour l'essai Kerner, mais pour tous les essais de solubilité ; car selon la quantité d'eau contenue dans une quinine on peut avoir dans 1 gramme de sel

1 décigramme en plus ou en moins, quantité qui, quelquefois, peut avoir des conséquences favorables ou contraires à son acceptation ;

2° Pour la température du réchauffement des solutions de quinine au lieu de 50-60° n'y aurait-il pas lieu de proposer une augmentation jusqu'à 70-80° (la pharmacopée autrichienne, VIII[e] édition, parue récemment, propose déjà le réchauffement à 60-65°) pour comprendre les cas que j'ai rencontrés où la décomposition des sels doubles n'est pas complète à 50-60° ;

3° N'y aurait-il pas lieu, dans l'exécution de l'essai Kerner, de porter la quantité de quinine à employer de 3-4 grammes avec 30-40 centimètres cubes d'eau, pour obtenir une plus grande quantité de solution et par suite pouvoir opérer sur les dernières portions du filtrat en rendant presque insensible l'action du filtre ;

4° Une quinine pouvant être déclarée impure si elle contient des alcaloïdes libres et même de la quinine, dans le cas où le résultat de l'essai serait négatif, ne faudrait-il pas voir si l'on ne doit pas proposer d'extraire une partie déterminée de la quinine par l'éther de pétrole, d'essayer qualitativement le résidu de la distillation du solvant et au besoin de refaire l'essai Kerner sur le résidu de quinine épuisée ;

5° N'y aurait-il pas lieu de proposer pour toutes les pharmacopées l'essai du dosage quantitatif des cendres comme l'indique la pharmocopée italienne dernière édition, mais en réduisant la teneur tolérée de 0,16 à 0,10 $^0/_0$.

Essais de Kerner et de Liebig-Hesse appliqués directement au bisulfate de quinine.

Par **M. P. Biginelli.**

L'essai de Kerner, dans les analyses du sulfate neutre de quinine, effectué dans le but de déterminer la présence de sels alcaloïdes secondaires du quinquina, comme la quinidine, la cinchonine, la cinchonidine, etc., a été adopté par les principales pharmacopées, sauf par la pharmacopée anglaise, édition de 1898.

L'essai de Liebig-Hesse, au contraire, a été conservé dans peu de pharmacopées et est mentionné dans les traités comme un essai secondaire

En vérité l'essai de Kerner, bien qu'il semble à première vue d'une application plus facile, nécessite cependant des soins minutieux et donne des résultats variables pour des raisons mal déterminées encore, ce qui justifie son exclusion de la pharmacopée anglaise. Toutefois, on ne doit nullement le condamner avant d'avoir trouvé un autre essai plus simple, sûr et d'application facile et nous devons reconnaître que jusqu'à présent cet essai continue à rendre des services dans les analyses des sels de quinine.

C'est pourquoi dans les analyses des sels de quinine autres que le sulfate, on est ordinairement obligé d'avoir recours à cet essai et la plupart des traités et des pharmacopées donnent, dans ce but, *différentes méthodes pour transformer ces sels (surtout le bisulfate et le chlorhydrate)* en sulfate neutre.

Toutes ces méthodes, basées sur la double décomposition, exigent l'introduction dans la solution de sels alcalins ou alcalino-terreux. Aussi se sont-elles toutes trouvées faussées par l'influence diverse, connue depuis longtemps (1) et démontrée aussi par nous, qu'ont ces sels sur la solubilité du sulfate neutre de quinine dans l'eau.

A propos de précipitation fractionnée, dans une série d'expériences faites avec une solution de sulfate neutre de quinine et de sulfate d'ammoniaque, Duclaux (2) a démontré comment non seulement les sels alcalins ou alcalino-terreux font précipiter le sulfate de quinine, mais aussi comment chacun des précipités obtenus avec des quantités différentes de sulfate d'ammoniaque ne sont pas proportionnels à la quantité de solution du sulfate alcalin, ajouté. Aussi dans l'analyse du bisulfate de quinine, par exemple, la méthode de Hager, qui emploie une solution normale de potasse caustique pour saturer exactement l'acide sulfurique, comme celle de Schmidt, qui propose l'ammoniaque au lieu de la potasse, et celle de la pharmacopée suisse qui indique le carbonate d'ammoniaque, sont toutes erronées parce qu'elles introduisent précisément dans la solution en même temps que le sulfate neutre de quinine, du sulfate de potasse dans le premier cas et du sulfate d'ammoniaque dans les autres ; ces sels diminuent la solubilité du sulfate neutre de quinine dans l'eau et par suite la quantité d'ammoniaque nécessaire pour redissoudre la quinine précipitée.

Le cas du chlorhydrate de quinine est encore plus compliqué, quand il s'agit d'appliquer les méthodes données par quelques pharmacopées et fondées sur la double décomposition entre le sel de quinine et un sulfate alcalin. La pharmacopée allemande, par exemple, donne la description suivante de cet essai :

2 grammes de chlorhydrate de quinine sont dissous dans 20 centimètres cubes d'eau distillée à 60°, la solution est traitée par 1 gramme de sulfate de soude déshydraté et la masse est agitée pendant qu'elle se refroidit. Après l'avoir laissée pendant une demi-heure à 15° en agitant continuellement, on la presse dans un morceau de toile de 100 centimètres carrés, puis on la passe à travers un filtre de 7 centimètres de diamètre. Du filtrat à 15° on verse 5 centimètres cubes dans un tube à essai et on les traite par de l'ammoniaque de densité 0,96 et à 15° jusqu'à ce que le précipité formé soit redissous. Pour obtenir une solution limpide, on ne doit doit pas employer plus de 4 centimètres cubes d'ammoniaque.

Or le sulfate de quinine formé dans ces conditions, se trouve en présence du chlorure de sodium, qui augmente la solubilité dans l'eau et par suite demande plus d'ammoniaque, et de l'excès de sulfate de soude, qui la diminue ; la solubilité de ce sulfate de quinine dépend donc du rapport entre le chlo-

---

(1) *Dictionnaire de Wurtz* **1893**, t. I, p. 740.
(2) *Annales de l'Institut Pasteur*, t. VI, p. **1892**.

rure de sodium formé et le sulfate de soude restant. Il suffit pour le démontrer de faire les essais suivants :

Un sulfate neutre de quinine qui demandait 5 centimètres cubes d'ammoniaque de densité 0,96 et à 15° dans l'essai de Kerner seul, en a exigé après addition de quelques décigrammes de NaCl. 12 centimètres cubes et après une addition de SO^4Na^2, seulement 2 centimètres cubes pour donner une solution complète.

Le même sulfate de quinine, 2 grammes, additionné dans un premier essai de 3 milligrammes de NaCl et dans un deuxième de 3 milligrammes de SO^4Na^2 a exigé 6 centimètres cubes d'ammoniaque dans le premier cas et seulement 3,5 c. c. dans le second.

Il suffit donc qu'un chlorhydrate de quinine renferme 10 % de chlorhydrate de cinchonidine ou de cinchonine pour que les 2 grammes du sel à analyser fournissent 0,0043 gr. de NaCl de plus que si le sel était pur et dans les 5 centimètres cubes de liquide employé dans l'essai de Kerner on aura 0,0011 gr. de NaCl de plus et par suite du sulfate de soude en moins. Et l'on ne peut pas dire qu'entre le sel NaCl qui augmente la solubilité du sulfate de quinine et le sel SO^4Na^2 qui l'abaisse, il puisse y avoir compensation dans la détermination de la solubilité du sulfate neutre de quinine et des autres alcaloïdes dans l'eau.

Les essais suivants ont été effectués :

	Solubilité % centimètres cubes à 15°	Essai Kerner
2 grammes de sulfate de quinine dans 20 centimètres cubes d'eau.	0,207 gr.	6 c. c. AzH^3
» » + 0,3 gr. NaCl	0,480 »	+ 10 »
» » + 0,6 » NaCl	0,670 »	+ 10 »
» » + 0,36 » SO^4Na^2	0,134 »	— 2 »
» » + 0,72 » SO^4Na^2	0,124 »	— 2 »
» » + 0,3 » NaCl + 0,36 SO^4Na^2.	0,246 »	— 4 »
2 grammes de chlorhydrate de quinine + 0,72 gr. de SO^4Na^2. .	0,253 »	5,5 c. c. AzH^3 au lieu de 7

Ces opérations ont été faites dans les conditions indiquées par la pharmacopée italienne, dernière édition, avec la modification de l'emploi d'un morceau de toile de 108 centimètres carrés. La solubilité dans l'eau a été calculée par le résidu de l'évaporation d'une certaine quantité du liquide, déduction faite de la proportion des sels inorganiques introduits 0,3 gr. de NaCl serait la quantité formée dans la double décomposition entre 2 grammes de chlorhydrate de quinine et le sulfate de soude : 0,36 gr. de sulfate de sodium serait la quantité nécessaire pour transformer 2 grammes de chlorhydrate de quinine en sulfate neutre. L'essai N° 6 a été fait en présence des deux sels de soude et dans les proportions précédentes pour vérifier s'il pouvait y avoir compensation dans les actions sur la solubilité du sulfate neutre de quinine dans l'eau.

Ces exemples sont intéressants en ce qu'ils montrent les erreurs que l'on peut commettre dans l'essai du chlorhydrate de quinine et qui dépendent des quantités variables de NaCl et de SO^4Na^2 en présence. L'essai de Kerner comme celui de Liebig-Hesse, basés précisément sur la solubilité du sulfate neutre de quinine se trouvent donc altérés comme cette solubilité. Aussi dans les analyses de ces sels de quinine toutes les fois qu'on veut appliquer ces essais, il faut en venir à la méthode d'extraction totale ou partielle de l'alcaloïde et transformer ensuite ce dernier en sulfate neutre.

Cette méthode que nous avons appliquée, ainsi que d'autres, dans des cas semblables [1] est celle que l'on emploie communément dans l'analyse d'un sel de quinine quelconque. Elle a, néanmoins elle aussi, ses inconvénients, et le principal est celui de la longueur du temps qu'elle exige (deux à trois jours). Dans l'extraction de l'alcaloïde et la transformation en sulfate neutre, on peut de plus apporter de légères modifications au produit, capables d'altérer les résultats de l'essai.

Aussi était-il nécessaire de trouver le moyen d'obtenir rapidement et à froid la transformation de ces sels en sulfate neutre pour pouvoir appliquer sur ce dernier les essais de Kerner et de Liebig-Hesse tout en évitant une action quelconque sur la solubilité du sulfate obtenu.

Dans le cas du bisulfate de quinine, on y réussit par l'emploi du carbonate de plomb pur.

Si l'on traite un mélange intime de bisulfate de quinine et de carbonate de plomb par de l'eau, il se forme du sulfate neutre de quinine, du sulfate de plomb, de l'eau et de l'acide carbonique qui se dégage, suivant la réaction :

$$2\,(\text{quinine})H^2SO^4 + PbCO^3 = (\text{quinine})^2H^2SO^4 + PbSO^4 + H^2O + CO^2.$$

On voit que dans cette réaction toutes les conditions énoncées ci-dessus et nécessaires à la réussite des essais de Kerner et de Liebig-Hesse, sont satisfaites. En effet, les seuls sels qui peuvent accompagner le sulfate de quinine formé sont le carbonate de plomb ajouté en excès et le sulfate de plomb, tous deux insolubles dans l'eau surtout dans les conditions de l'essai. La solution aqueuse a à la fin une réaction neutre ou presque.

Il faut de plus ajouter que même avec un excès de carbonate de plomb, la réaction s'arrête quand tout le bisulfate est transformé en sulfate neutre, contrairement à ce qui se passe avec le carbonate de baryum. Avec un excès de ce dernier, la réaction dépasse le but désiré et une partie du sulfate neutre est décomposé avec mise en liberté de quinine.

Les oxydes de plomb qui accompagnent le carbonate ne gênent pas, pourvu qu'ils soient purs. Le protoxyde peut être employé à la place du carbonate dans l'essai Liebig-Hesse, mais il est peu recommandé dans celui de Kerner.

(1) Méthode adoptée par la pharmacopée italienne dans les analyses du bisulfate et du chlorhydrate de quinine.

Pour appliquer cette réaction à l'analyse d'un bisulfate de quinine que l'on soumet par exemple à l'essai Kerner, il faut opérer dans les conditions suivantes :

Bisulfate de quinine.	$2,162$ gr. $\times \frac{100}{100 - a}$ (1)	
Carbonate de plomb pur et sec.	1,5	»
Eau distillée	20	centimètres cubes

On mélange d'abord intimement dans un mortier (2) le bisulfate de quinine et le carbonate de plomb pur et sec ; on ajoute ensuite 5 à 10 centimètres cubes d'eau distillée et l'on continue à agiter encore quelques minutes pour terminer la réaction qui se produit rapidement par l'addition d'eau.

On fait alors passer le contenu du mortier dans un petit verre en ajoutant pour le lavage le restant des 20 centimètres cubes d'eau. On procède ensuite comme pour l'essai du sulfate neutre en ayant soin seulement de jeter sur le morceau de toile la masse encore chaude et de maintenir à 15° le liquide qui passe.

Pour appliquer l'essai de Liebig-Hesse on procédera de la même façon mais comme on opère ordinairement sur un seul gramme de sulfate neutre de quinine, on emploiera la même quantité d'eau distillée, mais la moitié seulement des quantités de bisulfate et de carbonate de plomb indiquées ci-dessus.

Observations. — Comme l'on trouve dans le commerce des bisulfates de quinine qui renferment des quantités variables d'eau et d'autres substances, quand ils se présentent en particulier sous forme de pastilles, il est nécessaire, avant de procéder à l'essai Kerner, d'en connaître la teneur pour pouvoir calculer la quantité de bisulfate à employer correspondant à la quantité d'alcaloïde contenue dans 2 grammes de sulfate neutre effleuri, c'est-à-dire, dans le sulfate neutre avec $2H^2O$ (4,60 %).

La quantité d'alcaloïde considéré comme quinine, contenue dans 2 grammes de sulfate neutre effleuri est de 1,657 gr. et elle correspond à 2,162 gr. de bisulfate anhydre.

Donc la quantité d'un bisulfate de quinine hydraté correspondant à 2,162 de bisulfate anhydre et par suite à 2 grammes de sulfate neutre effleuri sera donnée par le produit de 2,162 par la fraction $\frac{100}{100 - a}$, a indiquant le pourcentage de l'humidité, ou bien la teneur pour cent de la somme humidité + substances étrangères.

Si un bisulfate renferme, par exemple, 21 % d'eau, pour l'essai de Kerner il faut employer :

$$2,162 \times \frac{100}{100 - 21} = \frac{216,2}{79} = 2,73 \text{ gr.}$$

Pour l'essai de Liebig-Hesse il en faudra la moitié de cette quantité.

Pour les bisulfates qui contiennent des excipients comme l'amidon, les matières grasses, etc. en faible quantité cette méthode n'est applicable qu'après séparation des excipients mêmes. La latroline en petite quantité ne trouble pas l'essai par cette méthode.

Quelques essais effectués pour transformer le chlorhydrate de quinine en sulfate neutre au moyen, du sulfate mercureux ou du sulfate d'argent, n'ont pas donné de bons résultats, parce qu'avec le premier le sulfate de quinine donne des sels doubles et parce que le second modifie la solubilité dans l'eau comme le font les sels alcalins.

(*Laboratoire de Chimie de la Direction Générale italienne de la Santé Publique*).

Le procédé au nitroso-β-naphtol pour la séparation qualitative du nickel et du cobalt.

Par **M. W.-H. Chapin.**

(*Jounal of the American Chemical Society*, **1907**, XXIX, 1029.)

Ce n'est pas un procédé nouveau que celui au nitroso-β-naphtol pour la séparation qualitative du nickel et du cobalt ; écrire encore quelque chose sur ce sujet peut sembler superflu après tout ce qui a été dit. La publication de ce mémoire a deux excuses : 1° Ceux qui ne sont pas familiarisés avec la méthode y trouveront des indications rendant plus compréhensible que cela n'a été fait jusqu'ici la recherche du cobalt ; 2° ce travail contient pour la recherche du nickel une méthode que l'auteur pense nouvelle.

Beaucoup de personnes sont peut-être familières avec ce qui suit, mais je braverai la crainte de la répétition pour le bénéfice de ceux qui errent dans les ténèbres, et leur donnerai ce à quoi ils ont droit.

Cobalt. — Commençant au moment où le nickel et le cobalt existent seuls à l'état de sulfures, après séparation du zinc et du manganèse nous procédons comme il suit : Placez le papier du filtre et son contenu dans une capsule, ajoutez 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique dilué (1/4) et 1 centimètre cube d'acide nitrique dilué (1/3) et faites bouillir jusqu'à ce que le papier et le soufre mis en liberté restent seulement non dissous. Filtrez alors ; lavant le filtre un peu, remettez le filtrat dans la caspsule, puis évaporez à siccité, ayant soin de retirer la capsule du feu un peu avant ce moment afin de ne pas surchauffer et rendre le résidu insoluble. Reprenez alors le résidu avec 2 ou 3 gouttes

(1) a indique la teneur pour cent de l'eau, ou de l'eau et des substances étrangères contenues dans le bisulfate de quinine à analyser.

(2) Il faut que le mélange soit fait très soigneusement, sinon la réaction est incomplète et une partie du bisulfate peut rester inaltérée même en présence d'un petit excès de carbonate de plomb, ce qui fausserait l'essai Kerner.

d'acide chlorhydrique dilué et 10 centimètres cubes d'eau chaude et ajoutez un faible excès d'une solution de nitroso-β-naphtol. Le cobalt précipite à l'état de précipité rouge brique très volumineux, de cobalt nitroso-β-naphtol, $Co(C^{10}H^{6}OAzO)^3$. Filtrez après avoir agité, laissez reposer quelques instants, et confirmez la présence du cobalt au moyen d'une perle de borax. Avant de rechercher le nickel, ajoutez quelques gouttes de nitroso-β-naphtol en plus au liquide filtré afin de voir si tout le cobalt est éliminé et filtrez naturellement s'il se produit un précipité.

Notes. — L'acide chlorhydrique en grandes quantité et l'acide nitrique même en faibles quantités exercent une action perturbatrice sur la précipitation du cobalt, d'où la nécessité d'évaporer.

On prépare la solution de nitroso-β-naphtol comme il suit : après avoir pesé 8 grammes du réactif solide, on les dissout dans 300 centimètres cubes d'acide acétique glacial et froid, on dilue avec un égal volume d'eau et on filtre. On obtient de cette façon une solution saturée dans 50 °/₀ d'acide acétique. Le réactif ne se conservant pas très bien, doit être préparé une fois par mois.

Etant donné le volume du précipité de cobalt, nous ne mettons dans les liquides destinés aux exercices que peu de cobalt (2 grammes de nitrate de cobalt par litre). Mettant 5 centimètres cubes d'une telle solution dans un de ces liquides, 3 centimètres cubes de nitroso-β-naphtol sont suffisants pour une précipitation complète, il n'est pas toutefois nécessaire de limiter la quantité de cobalt.

La recherche du cobalt par cette méthode, a toujours donné des résultats parfaitement satisfaisants même avec des débutants.on peut opérer d'une façon certaine avec des quantités moindres qu'un milligramme. Nous avons eu de la difficulté à obtenir des sels de nickel suffisamment purs pour que nos élèves n'y trouvent pas du cobalt, quand notre intention n'était pas qu'il y en eût.

Nickel. — La principale difficulté, que nous ayons eue avec cette méthode,s'est présentée dans la recherche du nickel. Les indications que l'on donne habituellement sont les suivantes : « rendre alcaline avec de l'ammoniaque la liqueur provenant de la séparation du cobalt, filtrez le nitroso-β-naphtol précipité et faites passer un courant d'hydrogène sulfuré, confirmez la présence du nickel par une perle de borax ».

La méthode a toujours échoué, autant que nous pouvons nous le rappeler ; avec nos élèves, la non-réussite était si commune qu'ils perdaient toute confiance dans cette méthode et donnaient au hasard, en grande partie, leurs résultats. Les solutions furent alors faites de façon à contenir dix fois plus de nickel que de cobalt (ce qui montrait la faiblesse de la méthode, mais ne la perfectionnait pas), et c'est à peine si le nombre d'insuccès fut moindre.

Mais néanmoins, étant données la simplicité et la brièveté de la méthode, nous résolûmes de ne pas l'abandonner, sans essayer d'en faire ce qu'elle promettait.

Pensant que le nickel pouvait être perdu pendant le lavage des sulfures, par suite d'oxydation et de solution en résultant, nous poussâmes nos recherches de ce côté ; et trouvâmes que la perte en nickel provenant de cette cause n'était pas moindre que celle en cobalt, ce qui se montait à peu de chose.

Nous recherchâmes ensuite quelle pouvait être la solubilité du sulfure de nickel dans l'acide chlorhydrique dilué (1/10), employé pour dissoudre le zinc et le manganèse ; mais là encore la perte était faible.

Nous tournâmes enfin notre attention sur le filtrat final où l'hydrogène sulfuré n'avait pas donné de sulfure de nickel, quand des sels de nickel étaient connus être présents dans la solution. Nous pensâmes que, peut-être, la précipitation était empêchée par le corps organique laissé en solution, mais nous fûmes très surpris de voir que le liquide filtré ne contenait pas de nickel. La cause de la difficulté que nous avions, apparaissait maintenant très nette : En rendant la solution alcaline et filtrant le précipité de nitroso-β-naphtol, nous enlevons de la solution de grandes quantités de nickel, dépendant de l'excès de nitroso-β-naphtol.

Ce qu'il nous fallait maintenant, c'était une méthode au moyen de laquelle nous puissions enlever le nitroso-β-naphtol, de telle façon que la solution fût rendue alcaline pour précipiter le nickel, mais sans entraîner ce dernier. La méthode la plus facile semble celle qu'on emploie habituellement pour se débarrasser des corps organiques, c'est-à-dire l'oxydation au moyen des acides sulfurique et nitrique. Des essais montrèrent que le procédé était rapide, facile, et donnant toujours de bons résultats, et même il ne donnait aucun ennui pour la recherche subséquente du nickel.

Voici en détail la méthode comme nous l'employons, ainsi que la manière de rechercher le nickel : Au liquide filtré provenant de la séparation du cobalt, ajoutez 5 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué (1/5) et 1 centimètre cube d'acide nitrique (1/3) et faites bouillir dans une capsule jusqu'à émission de vapeurs épaisses d'acide sulfurique ; si la couleur reste foncée, refroidissez un peu, ajoutez 2 ou 3 gouttes d'acide nitrique en plus, et ainsi de suite jusqu'à dégagement de vapeurs d'acide sulfurique. A ce moment, tout corps organique doit être détruit et la solution est colorée en jaune tout au plus. Refroidissez alors complètement, ajoutez avec précaution 5 centimètres cubes d'eau et un morceau de papier de tournesol, et versez alors de l'ammoniaque en agitant constamment jusqu'à ce que le papier devienne bleu, mettez alors la solution dans un tube à essai et faites passer un courant d'hydrogène sulfuré. Un précipité noir est probablement un précipité de nickel ; faites la vérification avec une perle de borax.

Note. — Si par suite d'une maladresse, le cobalt n'est pas tout entier enlevé à sa place, l'excès se trouvera dans le nickel ; ou, s'il n'y a pas de nickel, au lieu du nickel. Nous n'avons néanmoins jamais vu suffisamment de cobalt entraîné, pour rendre l'essai du nickel à la perle de borax peu net, quand cet élément était présent ; d'autre part,en l'absence de nickel, l'essai au borax réussit toujours pour identifier la faible quantité de cobalt entraînée ; cette quantité est nulle en opérant avec soin, et le procédé peut être ainsi rendu quantitatif.

Nous nous sommes servis, pour la recherche du nickel, suffisamment longtemps de cette méthode pour en trouver les points faibles, s'il y en a, et sommes parfaitement satisfaits des résultats qu'elle donne. Il est très sûre que nos élèves ne réussissent pas, bien que nous ayons diminué beaucoup la teneur en nickel des solutions qu'ils ont à analyser.

Je crois pouvoir dire que la recherche du nickel est aussi délicate que celle du cobalt, la facilité et la rapidité avec lesquelles on l'emploie en font la meilleure méthode qu'à notre avis nous ayons employée.

CORPS GRAS

Sur les caractères analytiques des huiles de coprah.

Par **M. Rivals.**

(Rapport présenté au nom de la Commission technique du Syndicat des Fabricants de Savons).

L'huile de coprah provient de la noix de coco.

Le cocotier, qui pousse au voisinage des côtes et des lacs salés, est cultivé dans les Indes anglaises et notamment sur la côte de Malabar et de Coromandel (Cochin et Pondichéry), à Ceylan, dans les établissements anglais des détroits (Straits, Singapore, Penang), dans la Péninsule indo-chinoise (Saïgon), dans les îles du Pacifique et spécialement dans les Indes Néerlandaises : à Java, à Sumatra (Padang), à Bornéo (Pontianak), à Macassar ; dans les Philippines (Manille, Cébu) ; à la Nouvelle Calédonie (Nouméa) et à la Nouvelle-Guinée.

Nous en trouvons aussi aux Seychelles, aux Comores, à Madagascar, à Zanzibar et sur la Côte, au Mozambique.

L'océan Indien et le Pacifique n'ont pas le monopole de la culture du cocotier ; on en trouve encore sur la Côte occidentale d'Afrique, au Dahomey (Kitah et Lagos).

Enfin les Anglais retirent des Antilles (Trinidad) la qualité supérieure de coprah réservée à la confiserie.

La noix de coco renferme un liquide légèrement acide : le lait de coco, qui, au moment de la maturité, se concrète en une amande. Cette amande, séchée au soleil ou au four, est importée en Europe sous le nom de coprah. Le séchage peut avoir lieu à l'air libre ; l'amande exposée au soleil ou à la pluie se raccornit ou se couvre de moisissure, en même temps l'huile rancit et devient acide ; mais si l'acidité n'est pas trop prononcée, il est encore possible de raffiner l'huile en vue de l'alimentation.

Ailleurs, on chauffe les noix, cassées et étalées sur des claies, à la chaleur de la combustion des fibres de coco ; mais si celles-ci ne sont pas parfaitement sèches, on enfume les noix, l'huile rougit et devient, dès lors, impropre au raffinage.

Enfin, un troisième procédé consiste à sécher méthodiquement les graines par un courant d'air chaud, dans des séchoirs mécaniques du type Gardiola.

Le coprah arrive, aujourd'hui, en abondance en Europe : en Angleterre, en Allemagne (Hambourg), en France surtout par Marseille.

Marseille a reçu en effet :

En 1899	99 000 tonnes
» 1903	108 000 »
» 1904 (année des grèves)	91 000 »

En 1905, le tonnage dépassa 100 000 tonnes ; soit au prix approximatif de 40 francs les 100 kilogrammes, une valeur d'environ 40 millions.

Les graines de coprah récoltées à partir de septembre arrivent à Marseille à partir de janvier ; celles du Pacifique n'y parviennent, sur des voiliers, que deux années parfois après la cueillette et il est souvent impossible d'avoir sur leur origine d'autre renseignement que le nom du port d'embarquement.

Le coprah livré à l'industrie marseillaise, est trié, nettoyé, déchiqueté, râpé et réduit en une pâte qui, chauffée à 60°, est ensuite soumise à une première pression pour un rendement de 55 °/₀ par exemple ; puis le gâteau est repris, broyé de nouveau, mouillé, chauffé à 60° et soumis à une deuxième pression pour un rendement qui varie au voisinage de 8 °/₀.

Le tourteau retenant 8 °/₀ d'huile environ et 3 °/₀ d'azote entre dans l'alimentation du bétail.

Sur les 60 000 tonnes d'huile de coprah que produit l'industrie marseillaise, plus de la moitié va à la savonnerie locale.

L'huile de coprah est actuellement la plus chère des huiles à fabrique ; elle a valu moitié plus que l'arachide ; et, si elle est si demandée par les fabricants de savons, c'est évidemment parce qu'elle présente des caractères spéciaux que l'on ne rencontre guère que chez le palmiste et qui communiquent au savon des qualités précieuses.

On conçoit donc que lorsque les savonniers se préoccupent d'acheter des huiles pures de tout mélange, ils obéissent à un sentiment très juste de leurs intérêts, car en acceptant des huiles impures, ils risqueraient d'altérer les qualités du savon.

Ce souci des intérêts généraux de l'industrie marseillaise a conduit le Syndicat des Fabricants de Savons à constituer, au mois d'avril 1905, sur l'initiative de son président, M. Gouin, une commission où se trouvaient réunis tous ceux qui, à Marseille, s'occupent de l'analyse des huiles.

Le but assigné aux travaux de la Commission était de déterminer les caractères analytiques du coprah.

Le premier soin de la Commission a été de se procurer des huiles authentiques ; le laboratoire de chimie industrielle de la Faculté des sciences les a préparées. Vingt-deux échantillons de graines diverses nous ont été offerts par les maisons P. Fabre, Fritsch-Estrangin, Magnan et Rocca-Tassy-de-Roux.

Les graines, examinées au laboratoire par M. Fabre, furent déclarées par lui parfaitement saines et marchandes.

Les graines furent hachées, passées au moulin, puis à l'étuve à 60° et pressées au moyen de deux presses de laboratoire à cages filtrantes.

L'huile, filtrée à la trompe, était parfaitement limpide.

Nous avons traité ainsi 75 kilogrammes de graines et obtenu 30 kilogrammes d'huile environ ; c'est à-dire un rendement moyen de 42 %, avec des valeurs extrêmes de 31 et 56 %, suivant la qualité de la graine.

En présence d'un tel résultat, dû, non à l'insuffisance des presses, mais au défaut d'un appareil qui nous eût permis de déchirer la cellule au lieu de l'écraser, on pouvait se demander si les huiles obtenues au laboratoire offriraient, avec les huiles commerciales, une ressemblance suffisante pour légitimer nos essais.

Nous avons alors comparé des huiles extraites des mêmes graines au laboratoire et dans diverses usines.

Voici d'abord la désignation des divers échantillons :

1. Straits (maison Rocca) . . . . 1re pression.
2. » » . . . . 2e » .
3. » » . . . . Pressions réunies, filtrée.
4. » » . . . . Pressée au laboratoire.
11. Mélange (maison Rocca) . . . . 1re pression.
12. » » . . . . 2e » .
13. » » . . . . Pressions réunies, filtrée.
14. » » . . . . Pressée au laboratoire.
15. Mélange (maison Magnan) . . . . 1re pression.
16. » » . . . . 2e ».
17. » » . . . . Pressions réunies, filtrée.
18. » » . . . . Pressée au laboratoire.
19. Manille (maison Fritsch-Estrangin) . . . . Pressée à l'usine.
20. » » . . . . Pressée au laboratoire.

Voici maintenant les résultats analytiques moyens :

Numéro d'ordre	Acidité en acide oléique	Indice d'iode	Indice de Ferrier	Numéro d'ordre	Acidité en acide oléique	Indice d'iode	Indice de Ferrier
1	3,9	9,70	24,08	15	5,2	9,16	24,10
2	5,7	9,70	23,95	16	6,3	8,97	24,10
3	5,5	9,74	24,12	17	5,8	9,03	24,10
4	2,1	9,37	24,15	18	7,2	8,78	24,10
11	6,9	9,30	23,83	19	5,6	9,80	23,87
12	6,9	9,30	23,83	20	6,3	9,65	23,81
13	7,5	9,25	23,85				
14	6,45	9,22	23,94				

On voit que, pour une même graine, les indices de saturation et d'iode sont de l'ordre des écarts d'expérience, comme on pourra s'en assurer dans la suite.

L'acidité croît, évidemment, de la première à la deuxième pression, elle s'accentue encore pendant la filtration ; mais ceci n'apparaît pas sur le tableau, parce que l'huile de deuxième pression est en proportion trop faible pour modifier beaucoup les caractères du mélange.

L'huile N° 4 (laboratoire) est beaucoup moins acide que l'huile d'usine ; ceci tient à la rapidité du traitement. Pour le N° 14, la différence est moins marquée ; et pour le 18 et le 20, elle est de signe contraire, mais ceci provient de ce que ces dernières graines ont séjourné dans notre laboratoire très humide.

Nous ne tirerons donc aucune conclusion des mesures d'acidité ; nous donnerons les résultats, simplement à titre d'indication, en même temps que le numérotage et le rendement de chaque échantillon :

Numéro d'ordre	Origine	Rendement %	Acidité	Numéro d'ordre	Origine	Rendement %	Acidité
4	Straits	33	2,1	22	Pacifique	40	8,40
5	Manille	50	4,6	23	Manille	42	6,10
6	Manille	54	6,15	24	Zanzibar.	43	12,60
7	Kitah.	42	0,63	25	Singapour	38	5,20
8	Kitah.	55	5,30	26	Penang	35	4,40
9	Ceylan	31	1,25	27	Straits	40	5,10
10	Mombasa	38	5,80	28	Zanzibar.	40	8,25
14	1/3 Zanzibar, 2/3 Padang	40	6,44	29	Singapour	33	5,10
18	1/3 Zanzibar, 1/3 Macassar, 1/3 Manille . . .	57	7,20	30	Macassar	40	8,25
20	Manille	50	6,30	31	Macassar	40	4,24
21	Macassar	56	1,40	32	Malabar	52	0,8

Les acidités sont exprimées en acide oléique ; certains d'entre nous eussent préféré les exprimer en acide laurique, vu que le poids moléculaire de l'acide oléique est bien supérieur à celui des acides du coprah, de telle sorte que ceux-ci, supposés libres, titreraient plus de 100 % d'acidité. La majorité de la Commission a apprécié la valeur de cette observation, mais elle a cru devoir respecter l'usage établi en savonnerie ; d'autant que la seule mesure logique de l'acidité serait le nombre de milligrammes de KOH ou de centimètres cubes de liqueur caustique décinormale.

On trouvera peut-être que certaines variétés reviennent bien souvent dans ce tableau, mais nous avons voulu nous procurer des graines de même origine dans diverses maisons et étudier spécialement les espèces les plus fréquentes sur le marché marseillais. Nos expériences ne sont d'ailleurs pas terminées.

Abordons maintenant l'étude des caractères analytiques des huiles de coprah.

Caractères analytiques des huiles de coprah

De nombreux caractères, que nous rappellerons, sans les discuter, ont été proposés pour identifier les huiles de coprah pures. Ils conduisent à déceler les adultérations, pour la raison bien simple que la composition du coprah (et aussi du palmiste) diffère énormément de celle des huiles de graines. Celles-ci sont, en effet, constituées surtout par des oléines, palmitines et stéarines ; tandis que les acides insolubles du coprah sont les acides laurique, caprylique et myristique, avec très peu de palmitique, stéarique et oléique.

De tous ces caractères, les uns ne font que constater la faible proportion d'acides saturés supérieurs : grande solubilité dans l'alcool ou l'acide acétique ; d'autres confirment la valeur peu élevée du poids moléculaire moyen des glycérides : indice de réfraction ; d'autres, enfin, résultent du défaut d'acides non saturés : échauffement peu prononcé par l'acide sulfurique, valeur élevée des points de fusion de l'huile et des acides gras : essai d'acide sébacique.

Rappelons que M. E. Milliau a proposé récemment de reconnaître la pureté des huiles de coprah, en utilisant pour ces huiles, et simultanément, les deux réactifs de Kreis et de Bélier.

On fera bien de lire, dans le numéro du 1[er] février de *La Savonnerie Marseillaise*, une étude historique de la chimie analytique du coprah et des résultats obtenus dans cette voie par les chimistes marseillais : MM. Laurent, Ferrier et Louis Paulmyer. C'est au premier qu'est dû l'essai d'acide sébacique, au second l'indice de saturation sur lequel nous allons revenir, et enfin, au troisième, l'idée de déterminer la solubilité, non de l'huile, mais, ce qui est bien préférable, des acides gras dans l'alcool ou mieux encore dans l'acide acétique à 71,2 %. On chauffe au bain-marie un mélange de 1 partie d'acides gras avec 2 parties d'acide acétique à 71,2 % d'anhydride, et on agite avec un thermomètre ; le mélange devient homogène à 33° et il se trouble de nouveau par refroidissement à la même température qui est appelée la température critique de solubilité des acides du coprah. Ce point critique s'élève à 49° pour le palmiste, il reste voisin de 90° pour les huiles de graines, mais il descend à 13°,5 pour le ricin. Pour les mélanges d'huiles, il est à peu près la moyenne des températures critiques des constituants. On sait d'ailleurs que des méthodes analogues ont été proposées par divers chimistes, notamment par Milliau, Crismer et Valenta.

Sans insister davantage, arrivons maintenant aux deux procédés d'analyse qui devaient nécessairement fixer l'attention de la Commission parce qu'ils conduisent aux caractères les plus constants pour les diverses variétés de coprah, les plus différents, au contraire, lorsqu'on passe du coprah à toute autre huile et, enfin, parce que ces caractères sont ceux qui traduisent le plus nettement les particularités de la composition du coprah et qui mesurent en quelque sorte les services spéciaux que cette huile rend en savonnerie (1).

Ces deux constantes typiques sont l'indice d'iode et l'indice de saturation alcaline des acides insolubles (Ferrier).

L'indice d'iode exprime, comme on sait, la proportion d'iode que peuvent fixer les acides non saturés contenus dans 100 grammes d'huile. On le détermine soit sur l'huile même, soit sur les acides insolubles, mais alors on multipliera le nombre obtenu par le facteur 0,94 ; on devra donc distinguer : l'indice de l'huile, l'indice des acides et enfin l'indice des acides rapporté à l'huile. Dans la pratique, le premier et le troisième se confondent. La valeur de l'indice d'iode dépend essentiellement de la proportion et de la nature des acides non saturés contenus dans l'huile ; or, ces acides non saturés sont, en général, liquides et l'on sait qu'un savon ne peut être employé à la température ordinaire que s'il renferme une proportion suffisante d'acides liquides. On conçoit donc de quelle importance est la valeur de l'indice d'iode lorsqu'il s'agit d'une huile à fabrique.

D'autre part, tandis que cet indice est constamment supérieur à 85 pour toutes les huiles de graines, il tombe à 11 pour le palmiste et à 9 pour le coprah ; de sorte que la moindre addition d'une huile de graine au coprah sera accusée par une valeur anormale de l'indice d'iode. Cette constante aura donc pour le coprah une importance analytique de premier ordre.

Mais de ce que le coprah est pauvre en oléine, il ne résulte pas, tant s'en faut, que le savon qu'il donne soit utilisable à la température ordinaire ; car le défaut relatif d'acide non saturé y est compensé par l'abondance d'acides fusibles, à poids moléculaire peu élevé.

C'est à ces derniers que les savons de coprah doivent la facilité avec laquelle ils moussent et leur capacité d'augmentation.

C'est précisément l'indice de saturation alcaline, l'indice de Ferrier, qui mesure l'inverse de la valeur du poids moléculaire moyen des acides insolubles.

L'indice de Ferrier, c'est-à-dire le nombre de centimètres cubes de soude normale nécessaires pour neutraliser 5 grammes d'acides gras, varie au voisinage de 18 pour les huiles de graines, tandis qu'il

(1) Si, d'ailleurs, certains chimistes regrettaient ou venaient à regretter que nos essais n'aient pas porté sur un plus grand nombre de constantes, nous serions heureux de mettre à leur disposition une collection d'huiles authentiques.

s'élève à 22 pour le palmiste et 24,2 pour le coprah. Il est donc caractéristique de ce dernier et permet d'y reconnaître la présence des huiles étrangères.

« Ce moyen fut indiqué par un savonnier marseillais, M. Calixte Ferrier. Il ne doit pas être confondu avec l'indice de saponification ou de Koetstorfer. Celui-ci fut publié alors que la savonnerie marseillaise employait le procédé Ferrier depuis déjà de longues années, et avec une table où ne figuraient précisément ni le coprah ni le palmiste, c'est-à-dire les seules huiles qui, avec le ricin, soient vraiment caractérisées par une valeur exceptionnelle de l'indice de Koetstorfer. »

En effet, l'indice de saponification, c'est-à-dire le nombre de milligrammes de potasse nécessaires pour saponifier 1 gramme d'huile est voisin de 183-195 pour les huiles de graines, il s'élève à 242-250 pour le palmiste et à 246-260 pour le coprah.

Mais il n'est jamais bien constant pour une même huile, car il dépend à la fois du poids moléculaire des acides libres ou combinés à la glycérine, de la proportion de celle-ci et de la présence de toute autre substance. L'altération spontanée de l'huile peut notamment faire varier énormément la proportion et la nature des acides inférieurs.

L'indice de Ferrier se détermine, comme on sait, de la façon suivante : on saponifie l'huile par la méthode classique de Dalican, c'est-à-dire qu'on chauffe 50 centimètres cubes d'huile, par exemple, dans une capsule de cuivre ou de tôle émaillée à 120-125° s'il s'agit du coprah, on va jusqu'à 160° pour les huiles de graines, on ajoute alors rapidement 50 centimètres cubes de lessive de soude à 40° Bé, mélangés d'autant d'alcool ; on racle constamment, pour éviter les coups de feu, le fond de la capsule avec une spatule en métal ; puis, quand la masse s'est épaissie, on ajoute 1 litre et demi d'eau bouillante et on maintient l'ébullition pendant 1 heure ; on libère alors, avec de l'acide sulfurique au dixième, les acides gras, et quand ceux-ci se sont rassemblés en une couche huileuse bien limpide, on soutire l'eau, on ajoute encore un demi-litre d'eau bouillante, on fait bouillir pendant 5 ou 6 minutes, puis on jette sur un filtre mouillé qui retient les acides gras, on lave ceux-ci à l'eau bouillante, mais sans excès, c'est-à-dire tant que l'eau de lavage est acide à l'orangé ; puis on essuie bien les parois de l'entonnoir, on crève le filtre mouillé et on reçoit les acides sur un petit filtre sec qu'ils traversent pour tomber dans une petite capsule en porcelaine ; on achève la dessiccation des acides en les chauffant pendant 4 ou 5 minutes vers 105° tandis qu'on les remue avec la boule du thermomètre.

On pèse alors 5 grammes exactement de ces acides dans un verre de montre ; on met le tout dans une capsule de porcelaine contenant déjà 50 centimètres cubes d'alcool chaud additionnés de 2 gouttes de phtaléine et rougis par une trace de soude ; on y verse enfin l'alcali normal, bien exempt de carbonate, jusqu'au moment où le virage au rouge se produit de nouveau

Si la saponification a été bien faite, la dissolution alcoolique de savon reste parfaitement limpide.

Cette opération, qui paraît simple, est en fait très délicate et chacun y apporte tel tour de main qui lui est propre ; nous n'y insisterons pas davantage et nous arrivons enfin à l'exposé des résultats obtenus.

Nous ferons seulement une dernière remarque : si la Commission eût confié à une même personne, si autorisée fût-elle, le soin de faire toutes les analyses, on eût obtenu une soixantaine de chiffres qui seraient venus s'ajouter aux milliers d'autres dont s'est enrichie la littérature des matières grasses. Mais il était original et pratique de convier un grand nombre de chimistes également qualifiés à effectuer les mêmes essais sur la même série d'échantillons authentiques. On devait arriver ainsi à éliminer les erreurs personnelles.

Des analyses ont été faites par MM. Bontoux, Bimar, Delestang, Merklen, Ravonneau, Rivals, Taurel, Waydelick (du laboratoire de M. Milliau) et par MM. Vizern et Guillot.

Voici d'abord les valeurs obtenues pour les indices de Ferrier ; nous avons mis, autant que possible, à la suite les uns des autres, les résultats trouvés par un même chimiste :

Numéro d'ordre	Indices de saturation alcaline des acides gras					Moyennes
4	24,20	23,70	—	—	24,10	24,15
5	—	—	24,00	24,10	23,65	24,05
6	23,95	—	24,00	—	23.80	23,90
7	24,30	—	24,15	—	24,00	24,15
8	24,25	—	24,05	—	24,05	24,12
9	—	—	24,00	24,10	24,10	24.07
10	—	—	24.10	24,10	24,10	24,10
14	—	24,00	24,08	—	23,95	24,05
18	23,90	—	23,65	—	24,10	23,90
20	24,10	23,61	23,90	23,90	—	23,90
21	—	—	—	24,10	—	24.10
22	24,25	—	24,00	24,05	—	24,10
23	—	—	—	24,00	—	24,00
24	—	23.97	—	24,10	—	24,03
25	24,25	—	—	24,05	—	24,15
26	—	23,93	24,10	—	—	24,02
27	—	23,98	24,10	—	—	24,05
28	—	23,95	24,10	—	—	24,02
29	—	—	24,05	—	—	24,05
30	24,05	23,91	—	—	—	23,95
31	24,30	23,91	—	—	—	24,10
32	24,08	24,09	24,20	—	—	24,12

Il résulte de ce tableau que, sur vingt-deux huiles de coprah examinées, quatre seulement ont présenté des indices de Ferrier inférieurs à 24 mais supérieurs à 23,9. Les divergences observées pour deux

chimistes opérant sur une même huile ou pour un même chimiste opérant sur deux huiles différentes sont du même ordre de grandeur.

Elles sont, en tout cas, bien moins considérables que celles qui figurent dans les ouvrages classiques de Benedikt et de Lewkowitsch ; ce dernier indique, en effet, des nombres variant de 25,4 (Alder wright) à 23,4 (Lewkowitsch). Il y a lieu toutefois d'observer que ces nombres paraissent se rapporter indifféremment à l'huile de coprah, extraite de la noix desséchée, et au beurre de coco, préparé à Ceylan, même avec la noix fraîche.

En outre, les acides de coprah sont à la limite des acides solubles ou insolubles ; dès lors, un lavage plus abondant pourra faire varier la composition du mélange, tandis qu'à Marseille, il s'est établi entre les chimistes une tradition opératoire assez générale.

Enfin, la préparation des acides gras est une opération fort délicate ; il peut arriver que la saponification soit incomplète ou que les acides gras non saturés de l'huile se soient lactonisés, soit dans la graine même, soit pendant le traitement chimique [1].

Si l'on veut éliminer cette cause d'erreur, il faut, comme l'a fait M. Taurel, déterminer l'indice de saponification des acides gras, c'est-à-dire faire bouillir ceux-ci avec un excès de potasse alcoolique demi-normale et titrer en retour par HCl demi-normal.

Voici les résultats obtenus par M. Taurel :

Numéro d'ordre	Indice de Ferrier	Indice de saponification des acides gras	Différence	Numéro d'ordre	Indice de Ferrier	Indice de saponification des acides gras	Différence
1	24,15	24,25	0,10	18	23,90	24,20	0,30
2	23,80	24,10	0,30	20	24,10	24,20	0,10
3	24,20	24,30	0,10	22	24,25	24,30	0,05
4	24,20	24,30	0,10	25	24,25	24,30	0,05
6	23,95	24,10	0,15	30	24,05	24,20	0,15
7	24,30	24,30	—	31	24,30	24,35	0,05
8	24,25	24,30	0,05				

Il résulte de tout ceci que l'indice de Ferrier est sensiblement constant et supérieur à 24. Lorsqu'un chimiste trouvera une valeur inférieure à 24, il fera bien, avant de conclure, d'essayer l'indice de saponification des acides gras insolubles.

Une huile de coprah renfermant 10 % d'huile d'arachide donnerait 23,5 d'indice Ferrier, ce qui suffirait à déceler l'adultération.

Comme on le voit, les conclusions de nos essais confirment absolument les résultats antérieurement acquis touchant la constance de l'indice Ferrier, constance qui ne s'est jamais démentie que lorsqu'on a eu affaire à des graines fortement avariées. Nous ne voulons pas dire que ce chiffre de 24,2 est absolument fatidique, nous constatons simplement qu'il s'est retrouvé pour toutes les graines que nous avons examinées.

Passons maintenant aux indices d'iode ; ceux-ci peuvent être déterminés directement sur l'huile par la méthode de Hübl « D.-H. » ou par la méthode de Wijs « D.-W. » ; on peut aussi les mesurer sur les acides gras, par la méthode de Hübl, par exemple, et rapporter à l'huile en multipliant par le facteur 0,94 « A.-H. »

Numéro d'ordre	Indices d'iode de l'huile						Moyennes
	(A.-H.)	(D.-H.)	(A.-H.)	(A.-H.)	(A.-H.)	(D.-W.)	
4	8,75	9,65	—	—	8,60	8,60	8,90
5	—	9,12	9,12	8,97	9,98	—	9,30
6	9,02	—	9,02	—	9,86	—	9,30
7	9,42	—	9,25	—	9,98	9,11	9,45
8	9,02	—	9,12	—	9,97	—	9,40
9	—	7,84	8,05	8,22	9,03	7,85	8,20
10	—	—	—	9,24	9,03	—	9,15
14	—	—	9,14	—	9,31	—	9,20
18	—	—	9,17	—	8,65	9,15	9,00
20	—	9,60	9,50	—	9,70	—	9,60
21	—	8,66	—	8,87	—	8,60	8,70
22	7,81	—	7,60	8,15	—	7,45	7,75
23	—	—	—	9,40	—	8,80	9,10
24	—	8,40	—	9,06	—	8,30	8,60
25	9,39	—	—	9,47	—	9,60	9,50
26	—	9,36	9,24	—	—	9,20	9,30
27	—	8,40	8,92	—	—	8,90	8,75
28	—	7,92	9,25	—	—	8,50	8,55
29	—	—	9,47	—	8,55	8,80	8,95
30	—	8,90	—	—	8,78	—	8,85
31	9,12	9,10	—	—	—	8,80	9,00
32	8,06	—	8,20	8,07	—	8,80	8,30

(1) Tortelli et Pergami. — *Mon. Sc.*, juin 1902.

On voit que les indices ont varié, pour les diverses huiles, de 8 à 9,50. Les écarts présentés, d'un observateur à l'autre, sont du même ordre de grandeur.

Nous tirerons de ces expériences la conclusion que l'indice d'iode, sans être aussi constant que l'indice de saturation, est cependant le caractère le plus sensible de la pureté de l'huile puisque l'addition de 5 $^0/_0$ d'une huile de graines suffirait à élever cet indice de quatre unités au moins ; l'huile adultérée titrerait alors 12 ou au-dessus, nombre tout à fait inacceptable.

C'est donc l'indice d'iode qui servira de préférence au chimiste pour reconnaître la pureté d'une huile de coprah et se mettre en garde contre une adultération banale par les huiles de graines.

Cependant une fraude plus habile pourrait laisser sensiblement constant l'indice d'iode ; en corrigeant, par exemple, par l'addition d'une graisse concrète, l'accroissement produit par une huile de graine.

C'est alors qu'intervient l'indice de Ferrier ; c'est cet indice qui caractérise vraiment les huiles de coprah normales, c'est-à-dire non avariées et qui *en mesure la valeur ;* car, ce que le savonnier paie si cher dans l'huile de coprah, ce sont les acides à faible poids moléculaire, qui donnent au savon de coprah ses qualités spéciales.

Enfin, une étude aussi générale que celle-ci ne peut avoir la prétention de résoudre à l'avance toutes les difficultés qui pourront se présenter dans la pratique.

Si les indices d'iode et de neutralisation des acides gras sont les caractères les plus constants, les plus sensibles et les plus rationnels des huiles de coprah, ils ne suffiront pas, cependant, pour permettre d'affirmer qu'une huile de coprah est pure ou adultérée.

Un pareil diagnostic doit résulter de l'ensemble des caractères analytiques ; de ce que l'on appelé très heureusement la physionomie analytique de l'huile, physionomie qui doit être familière au chimiste compétent.

Eh bien ! pour le coprah et le palmiste, cette physionomie est particulièrement typique et de nature à donner toute sécurité à la Savonnerie Marseillaise.

Sur la réfraction des acides gras non volatils du beurre.

Par MM. **W. Ludwig** et **H. Haupt.**

(*Zeitschrift fur Untersuchung der Nährungs und Genussmittel*, XII, p. 521.)

Pour compléter l'analyse du beurre, nous avons eu recours à la réfraction des acides gras non volatils. Nous nous sommes proposés, en premier lieu, non seulement de déterminer la réfraction seule des acides gras du beurre, mais nous avons encore abordé la question, de savoir à quel point la réfraction des acides gras non volatils, provenant de suif de bœuf, d'oléomargarine, de saindoux, de beurre de coco, d'huile de coton, de graisse alimentaire artificielle, diffère de celle des acides gras non volatils du beurre. Les résultats obtenus dans ces recherches nous ont révélé avec certitude des différences marquées. Tandis que l'indice de réfraction, à 40°, des acides gras non volatils du beurre, oscille autour de 30, l'indice de réfraction des acides gras du beurre de coco est de 16,5, et celui des acides gras du saindoux et de l'oléomargarine respectivement de 35,5 et de 35,2. Les acides gras de l'huile de coton, au contraire, semblent dépasser de loin, avec 46,8, tous ces chiffres, ce qui explique l'indice de réfraction de 40 de la graisse alimentaire artificielle. A l'aide de ces chiffres, on voit clairement comment l'addition de l'une ou de l'autre graisse au beurre doit marcher de pair avec une modification dans l'indice de réfraction des acides gras volatils. Une addition de beurre de coco diminuera l'indice de réfraction, des acides gras non volatils, tandis qu'une addition des autres graisses examinées l'augmentera. Le tableau, reproduit plus bas, montre à quel point l'indice de réfraction du beurre et celui de ses acides gras non volatils sont abaissés par une addition de beurre de coco. Mais auparavant, nous allons décrire le procédé que nous avons suivi, pour préparer les acides gras. Les graisses ont été mélangées, de la manière ordinaire, dans une capsule en porcelaine suffisamment grande, avec un excès de lessive de soude concentrée (1 : 1) froide. Au mélange homogène obtenu on a ajouté quelques centimètres cubes d'alcool, et le tout a été chauffé au bain-marie, en remuant La saponification ayant été opérée, au bout de peu de temps, le savon a été dissous dans l'eau, et, dans cette solution, les acides gras ont été isolés par l'acide sulfurique dilué. Comme dans le dosage des acides gras totaux d'après Hehner, nous avons chauffé longtemps les acides gras avec de l'eau, jusqu'à ce que, fondus, ils fussent parfaitement clairs et limpides. Après solidification, ils ont été de nouveau chauffés avec l'eau, abandonnés à la solidification, desséchés et filtrés. D'une manière plus simple, les acides gras non volatils peuvent être isolés du résidu de destillation provenant de la détermination de l'indice de Reichert-Meissl ; il suffira de purifier, par traitement à l'eau bouillante, les acides gras résiduaires.

En préparant des mélanges de beurre avec des quantités croissantes de beurre de coco et en déterminant l'indice de saponification de ces mélanges, on obtient, comme on peut le voir dans le tableau plus bas, une image assez claire des quantités de beurre de coco en présence. L'indice de réfraction augmente de 2-4 unités, pour une teneur en beurre de coco croissant de 10 $^0/_0$. Mais comme l'indice de saponification varie déjà considérablement d'un beurre à un autre, les valeurs indiquées ne peuvent être appliquées à tous les mélanges de beurre et de beurre de coco. Il ne permet de tirer aucune conclusion sur la présence de beurre de coco, d'autant plus qu'il s'agit, le plus souvent, d'une addition de faibles quantités de beurre de coco. Ce qui est vrai pour l'indice de saponification l'est aussi pour la réfraction du beurre, réfraction qui, suivant les saisons, peut osciller entre 41, 45, à 40°, ou entre — 3 et + 1,0. Un beurre présentant une réfraction de — 1,7, aurait donc été additionné de 20 $^0/_0$ de beurre

pur. Les acides gras non volatils du beurre se comportent d'une manière plus régulière. Leur indice de réfraction est dans des limites beaucoup plus étroites et, comme le montre le tableau, il a presque la même valeur, quelle que soit l'origine du beurre original, soit 29,0 — 30,2 pour les acides gras du beurre et 16,1-16,5 pour eux du beurre de coco. Cette constance des acides gras du beurre de coco, d'une part, celle des acides gras du beurre, d'autre part, permet, à l'aide de la réfraction des acides gras, de déceler jusqu'à 10 % de beurre de coco dans le beurre.

Ce tableau permet de constater à quel point une diminution régulière de l'indice de réfraction des acides gras marche de pair avec une teneur croissante en graisses de palme. De même, quelque écart que présente l'indice de réfraction du beurre même, les acides gras non volatils provenant de différentes variétés de beurre présentent le même indice de réfraction. La détermination de la réfraction des acides gras non volatils nous fournit donc un moyen d'appréciation pour les graisses et les mélanges de graisses, surtout un moyen pour caractériser la présence de beurre de coco dans le beurre.

Nature de la graisse	Indice de réfraction			Indice de saponification de la graisse
	des acides gras non volatils à 40°	de la graisse		
		à 40°	Thermomètre de différence	
Mélange de 20 beurres différents	30,0	41,3	— 3,2	—
Beurre de Vienne	30,1	41,5	— 3,0	—
» de Leschwitz	30,2	42,7	— 2,0	—
» des halles	29,0	40,9	— 3,9	228,5
Beurre avec 5 % de palmine	28,0	39,8	— 4,0	231,9
» 10 » »	26,9	39,1	— 4,7	233,7
» 20 » »	25,9	38,6	— 5,4	237,1
» 30 » »	24,2	38,0	— 5,8	238,8
» 40 » »	23,1	37,4	— 6,1	242,1
» 50 » »	22,0	36,9	— 6,6	244,8
» 60 » »	21,2	36,4	— 7,5	249,5
» 70 » »	19,1	36,0	— 8,0	252,9
» 80 » »	18,0	35,1	— 8,9	254,3
» 90 » »	17,1	34,2	— 9,4	257,7
Palmine I	16,5	34,0	— 10,3	261,0
» II	16,1	33,4	—	—
Graisse alimentaire artificielle	40,0	53,5	—	—
Oléomangarine	35,2	46,5	—	—
Saindoux	35,5	48,0	—	—
Suif de bœuf	35,9	44,3	—	—
Huile de coton	46,8	59,5	—	—

Sur l'analyse des huiles marines

Par **MM. H. R. Procter** et **H. G. Bennet.**

(*Journal of the Society of Chemical Industry*, XXV, p. 798.)

On sait que l'étude et l'analyse des huiles présentent des difficultés considérables, ces corps étant constitués par des mélanges de substances qui, au point de vue chimique, sont très voisines les unes des autres Le chimiste est, dès lors, forcé d'avoir recours à la détermination de différentes « valeurs », de différents « indices » et de constantes, obtenus par des procédés analytiques dans certaines conditions bien déterminées. Parmi ces indices, un des plus importants est l'indice d'iode qui, indiquant, en unités pour cent, la quantité d'iode absorbé par une huile, fournit quelques renseignements sur ses constituants non saturés et sert pratiquement de mesure du nombre de « liaisons doubles » en présence. Mais cet indice ne donne aucun renseignement sur la nature de ces combinaisons et nous ne sommes pas à même de dire, par exemple, si l'indice d'iode est dû à la présence d'une proportion considérable de glycéride d'un acide à une liaison double ou bien s'il est dû à une proportion relativement faible de glycéride d'un acide à plusieurs liaisons doubles. Bien des efforts ont été faits pour résoudre ce problème, notamment par Hehner et Mitchell (1), dont l'essai à l'« hexabromure » est basé sur la différence de solubilité des glycérides bromés dans l'éther et des acides gras bromés dans l'acide acétique, les corps plus riches en brome étant beaucoup plus solubles. On a également essayé de déterminer quantitativement le rendement en hexabromures fourni par différentes huiles, essais qui ont été étendus par Farnsteiner dont les recherches ont plus particulièrement porté sur les « tétrabromures » des huiles végétales.

Le présent travail est une application de ce principe de différence de solubilité aux huiles marines.

(1) *Analyst.*, **1898**, 313.

On n'ignore pas que ces huiles sont souvent adultérées par l'addition d'huiles marines de qualité inférieure. Malheureusement, il est ordinairement presqu'impossible de se prononcer, en s'appuyant sur un essai connu, si et à quel point pareille addition a été faite. Dès lors, les auteurs ont surtout concentré leurs efforts sur l'étude des glycérides supérieurs non saturés de ces huiles, espérant trouver des différences assez grandes dans leur rendement en « bromures », pour pouvoir s'en servir non seulement à l'identification des huiles, mais encore à la recherche des adultérants.

Cet espoir a été encouragé par les résultats déjà antérieurement obtenus et réunis dans le tableau suivant :

En ce qui concerne les glycérides, la méthode d'Hehner et Mitchell présente plusieurs inconvénients. C'est ainsi, par exemple. que, d'après cette méthode, on ajoute le brome jusqu'au moment où on obtient une coloration permanente et on laisse reposer alors pendant trois heures. Evidemment, pour avoir une bromuration complète, il est nécessaire d'ajouter assez de brome, pour qu'il en reste une portion non absorbée après trois heures. Quoiqu'il en soit, le choix de l'éther, comme liquide dans lequel doit être opérée la bromuration, n'est pas bien heureux. Son hygroscopicité, sa volatilité, sa teneur presque constante en eau, alcool et aldéhydes, les complications qui peuvent résulter de l'action du brome sur lui et sur ses impuretés, tels sont les facteurs qui peuvent être invoqués contre son emploi. La présence d'eau, si difficile à éliminer, est un inconvénient des plus sérieux car, comme l'a montré clairement Ingle (1), l'eau agit facilement sur les combinaisons halogénées, avec production de combinaisons hydroxylées et d'hydracides libres. Les résultats faibles obtenus par les auteurs antérieurs sont dûs sans doute, jusqu'à une certaine mesure, à cette cause, les combinaisons hydroxylées étant plus solubles.

Huile de	Rendement des glycérides en « hexabromure » (°/₀)		Rendement des acides gras en « hexabromure » (°/₀)		Auteurs
Foie de morue	42,9		—		Hehner et Mitchell.
Foie de morue	35,33	33,70	29,86	30,36	Walker et Warburton.
Morue de Terre-Neuve	32,68	30,62	39,01	37,76	» »
Foie de requin	22,0		—		Hehner et Mitchell
Foie de requin	21,22	19,08	12,68	15,08	Walker et Warburton.
Phoque	27,54	27,92	19,82	19,93	» »
Baleine	25,0		—		Hehner et Mitchell.
Baleine	15,34	16,14	12,38	12,44	Walker et Warburton.
Blanc de baleine	2,61	2,42	2,05		» »
Blanc de baleine	3,72	3,69	—		» »
Poissons du Japon	21,14	22.07	23,04	23,32	» »
Poissons désodorisés	49,01	52,28	38,42	39,25	» »

Les premiers essais faits par la méthode d'Hehner n'étaient pas bien encourageants. Les précipités obtenus avec une huile de morue constituaient, la plupart du temps, des émulsions impossibles à filtrer, l'appareil recommandé par Hehner, dans lequel on filtre sur une peau de chamois, se montrait tout à fait inefficace, même en entourant la peau de chamois d'une quantité pesée de sable. Le papier à filtrer ne donnait pas des résultats meilleurs, sauf le papier « 605 » qui permettait d'obtenir un liquide clair, bien que filtrant très lentement. Cette filtration lente et l'évaporation rapide de l'éther font que la méthode ne peut être considérée comme méthode quantitative. Et encore, lorsqu'après filtration, le précipité est lavé à l'éther et qu'on abandonne à l'air, pendant 12 heures, le liquide de lavage, il se produit un trouble manifeste, prouvant qu'une certaine portion du précipité s'est dissoute et a été enlevée par le liquide de lavage.

C'est pourquoi les auteurs ont tenté de trouver un autre dissolvant au moyen d'une série d'essais qualitatifs ; leur but était de trouver un liquide qui donnât un précipité plus facile à manier. Un mélange d'alcool et d'éther rend le précipité plus compact, mais le rend, en même temps, huileux. Le benzène donne naissance à un trouble, provoqué par l'émulsionnement des portions insolubles ; le tétrachlorure de carbone ne produit qu'un faible trouble. Mais si, après la bromuration, on ajoute deux volumes d'alcool absolu à un volume de solution tétrachlorurée, on obtient un précipité faiblement huileux, retenu par le papier à filtrer ordinaire « 595 » convenablement plissé. Comme l'emploi du tétrachlorure de carbone exclut les complications possibles dues à l'action du brome sur le dissolvant et que ce réactif est meilleur, à d'autres points de vue, des essais quantitatifs ont été faits.

Environ 1 gramme d'huile de foie de morue a été dissous dans 25 centimètres cubes de tétrachlorure de carbone et la solution a été refroidie sous le robinet. 24 gouttes de brome ont été ajoutées alors et le mélange a été maintenu dans l'eau courante (6 1/2°) pendant 3 heures. Entre temps, un filtre plissé a été préparé, desséché dans l'étuve à vide, et taré. 50 centimètres cubes d'alcool absolu ont été ajoutés ensuite graduellement à la solution tétrachlorurée, le tout a été bien agité et le précipité a été lavé une fois par décantation avec un mélange des deux liquides. Il a été alors recueilli sur le filtre, lavé au mélange alcool-tétrachlorure, abandonné pendant douze heures, après quoi papier, précipité, gobelet et une baguette de verre ont été chauffés dans l'étuve à vide, pendant 20 minutes, et pesés. L'essai a été fait en double et voici les résultats obtenus, soit rendement en « hexabromure : 1° 51,4 °/₀ ; 2° 55,3 °/₀,

(1) *Journ. Soc. Chem. Ind.*, **1902**, 587.

Ces résultats étant encourageants, les auteurs ont poursuivi leurs recherches.

En abandonnant la bromuration pendant 12 heures, le rendement était de 49,6 %, mais lorsque le repos n'était que d'un quart d'heure, les résultats différaient de 5 % environ. Dès lors, les essais ont été abandonnés pendant 3 heures et, bien qu'il soit probable que, pour beaucoup d'huiles, la bromuration puisse s'opérer plus rapidement, le temps est un facteur incertain et essentiellement variable. Il convient de rappeler que les liaisons doubles en présence dans ces huiles ne sont pas bromurées, toutes, avec une rapidité égale et qu'une bromuration incomplète se fera sentir sur les portions supérieures non saturées de l'huile plus que dans le cas de la détermination de l'indice d'iode.

Il a été constaté qu'une légère différence de température n'exerce pas une bien grande action sur les résultats, cependant, pour rester dans certaines limites et opérer à une température plutôt basse, nous avons adopté la température de l'eau courante (eau de robinet). Nous avons aussi bientôt constaté qu'il faut éliminer le tétrachlorure de carbone du liquide de lavage et employer l'alcool seul, attendu que le mélange tétrachlorure-alcool exerce une action dissolvante sur le précipité, comme le prouvent les résultats suivants :

Rendement en « bromures »

1	44,3	lavage au mélange tétrachlorure-alcool.
2	49,1	
3	60,4	lavage à l'alcool seul.
4	59,1	

Dans quelques-uns de ces essais, les précipités obtenus ont été desséchés, pendant une demi-heure, à l'étuve à vapeur, pesés, chauffés pendant une nouvelle période d'une demi-heure, repesés, etc., et, malheureusement, l'observation de Jenkins a été confirmée, à savoir que ces bromures ne peuvent être desséchés à poids constant, car plus on les chauffe, plus ils deviennent foncés et plus ils éprouvent une perte de poids.

Dès lors, une série d'essais a été faite en desséchant les précipités à l'air (après les avoir lavés), les filtres ayant été évidemment tarés dans les mêmes conditions. Les résultats n'ont pas été tout à fait satisfaisants ; des essais faits en double différaient parfois de 3 ou 4 %, bien qu'à l'occasion, la concordance fût assez bonne.

C'est ainsi, par exemple, qu'un essai fait en double, a donné respectivement 53,5 et 53,9 % de « bromurés », un autre, par contre, 54,8 et 60,5 % de « bromurés ». Ce fait a été incriminé aux combinaisons qui se produisent par l'action de l'excès de brome sur l'alcool ajouté pour provoquer la précipitation. Par conséquent, des essais ont été faits, en vue de trouver une substance capable de s'emparer de l'excès de brome, avant l'addition d'alcool. Le zinc en poudre fine, le magnésium, de cuivre et le fer ont été essayés sans succès. Le mercure et l'antimoine (ce dernier très lentement) s'emparent du brome, mais ces deux métaux ne sont point aussi satisfaisants que le phénol (qui donne naissance à du tribromophénol. Et comme tous deux, réactif et produit de réaction, sont solubles et dans l'alcool et dans le tétrachlorure de carbone, il n'est pas nécessaire de procéder à une nouvelle filtration.

Lorsqu'on ajoute du phénol *grosso modo*, à l'aide d'une spatule, on obtient des résultats différents, suivant les quantités ajoutées, et un faible excès de phénol réduit, d'une manière appréciable, le rendement en bromure. Ainsi :

1) 24,1 — 2) 15,7 — 3) 36,9 — 4) 15,2.

Des essais ont été faits alors avec 75 centimètres cubes d'alcool, au lieu de 50, en vue d'obtenir une précipitation aussi complète que possible, de manière à annihiler l'effet produit par le phénol. Un essai fait en double a donné les résultats suivants :

1) 93,4 — 2) 74,8.

Ces résultats si peu satisfaisants étaient dûs sans nul doute aux quantités variables de tétrabromures formés.

Une autre série d'essais a été faite alors, en ajoutant une quantité de phénol exactement suffisante pour faire disparaître la coloration due au brome en excès et voici les résultats assez satisfaisants qui ont été obtenus :

Huile de foie de morue de Möller (1)

1. . . . . . 38,9 2. 38,2

	Huile de foie de morue brune	Pour cent de brome
1.	58,3	59,1
2.	60,5	57,7
3.	59,1	58,7
4.	59,1	58,3

Il a paru intéressant de rechercher la nature du précipité et de constater la quantité de brome qu'il renferme. On a préparé une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone et une solution type

(1) Il y a lieu de noter le fait curieux que l'huile de Möller, supposée inoxydée, donne des résultats moins élevés que l'huile brune ordinaire, fait qui a été confirmé par la méthode modifiée et, que, jusqu'à présent, les auteurs n'ont pas cherché à expliquer.

de brome dans le tétrachlorure de carbone et une portion connue, insuffisante pour produire une bromuration complète, a été ajoutée à une solution d'huile de foie de morue dans le tétrachlorure de carbone; après la disparition du brome, les bromures ont été hydrolysés au bain-marie, par l'action, pendant 3 heures, d'une solution alcoolique de potasse. Cette dernière non seulement saponifie le glycéride, mais s'empare encore du brome pour former du bromure de potassium.

Les produits obtenus ont été versés dans une fiole jaugée, rendus acides par l'acide formique, dont l'excès a été neutralisé par l'addition de petites quantités de magnésie, et la fiole a été remplie au trait de jauge avec de l'eau distillée. Les parties insolubles ont été recueillies sur un filtre; le volume occupé par elles était négligeable. Le bromure de potassium a été évalué, dans une portion aliquote de liquide filtré, au moyen de nitrate d'argent déci-normal, en présence de 3 goutte de solution à 10 $^0/_0$ de chromate de potassium comme indicateur.

Cette méthode a été trouvée être exacte et, dès lors, nous l'avons appliquée aux précipités obtenus avec l'huile de foie de morue brune dont il a été question plus haut.

Si on accepte les calculs de Dietrich, à savoir que le poids moléculaire moyen des acides de l'huile de foie de morue est approximativement de 275, l'« héxabromure » d'un triglycéride contiendra 62,5 $^0/_0$ de brome un tétrabromure 52,5 et un bibromure 35,8.

D'où on voit que les précipités dont il a été question plus haut doivent être constitués soit par le bromure d'un glycéride mixte, soit par un hexabromure précipité en même temps que des bromures inférieurs, soit par un mélange des deux. Les différences observées plaident en faveur des deux dernières hypothèses. Il faut noter, en outre, que dans les cas où le rendement en bromures est le plus grand, la teneur en brome est la plus petite et réciproquement. Ceci amène à penser que nous avons affaire à des mélanges de bromures, celui dont la teneur en brome est plus forte étant le plus insoluble.

L'essai suivant a été fait avec une quantité plus grande d'hnile et la bromuration a été opérée, comme d'habitude, en solution dans le tétrachlorure de carbone. L'excès de brome a été éliminé par le phénol, les bromures ont été précipités graduellement par l'alcool, chaque portion a été filtrée séparément, desséchée, pesée et analysée au point de vue de sa teneur en brome.

9,853 gr. d'huile brune ont été dissous dans 200 centimètres cubes de tétrachlorure de carbone. Après la bromuration, la solution était légèrement trouble, mais rien ne pouvait être retenu par le filtre.

50 centimètres cubes d'alcool ont été ajoutés ; de nouveau le filtre ne retient rien. Une nouvelle portion de 50 centimètres cubes d'alcool est ajoutée — précipité abondant (Fraction I).

Au filtrat provenant de I, on ajoute encore 100 centimètres cubes d'alcool, mais rien n'est arrêté par le filtre, mais une nouvelle portion de 25 centimètres cubes d'alcool précipite une huile qui filtre difficilement (Fraction II).

Le filtrat est traité par 75 centimètres cubes d'alcool ; il se forme un précipité plus abondant d'huile (Fraction III). 100 centimètres cubes d'alcool ajoutés au filtrat précipitent encore plus d'huile (Fraction IV). Le rendement total était de 133,6 $^0/_0$, et le poids de chaque fraction et leur teneur en brome ont été les suivants :

	Poids		Pour cent de brome
I	9,6974	contenant	60,3
II	1,3883	»	53,7
III	0,6449	»	54,6
IV	1,2125	»	33,1

Admettant encore le nombre 275 comme poids moléculaire moyen des acides et excluant la possibilité de glycéride mixte, nous voyons que, *grosso modo*, I est un « hexabromure » mélangé avec du tétrabromure ; II et III sont des tétrabromures mélangés avec un hexabromure; IV est un bibrnmure mélangé avec une huile saturée. Il est permis de rappeler qu'une partie de I a été dissoute dans le tétrachlorure de carbone et fractionnée ensuite ; deux fractions ont été obtenues et elles ont donné plus de 70 $^0/_0$ de brome, c'est-à-dire que c'étaient des « octobromures » correspondant aux triglycérides d'un acide à quatre liaisons doubles.

Ces essais semblent montrer qu'il serait plus avantageux, au point de vue de l'analyse quantitative, d'ajouter moins d'alcool, de manière à éliminer plus de tétrabromure, et rendre ainsi plus aisée la filtration. Cette conclusion a été rigoureusement confirmée par un essai quantitatif, dans lequel le précipité a été abandonné pendant 18 heures avant d'être filtré. Il a été trouvé alors être très huileux, difficile à filtrer, donnant un rendement de 79,6 $^0/_0$ de bromure, montrant ainsi que le tétrabromure est réellement insoluble dans le mélange composé d'un volume de tétrachlorure de carbone et de deux volumes d'alcool.

Nous avons également étudié le procédé de dessiccation à l'air, pour la raison bien simple qu'il a été nécessaire de peser le précipité et le papier dans les mêmes conditions d'humidité atmosphérique que lorsque le papier était taré, et cela n'a pas été toujours possible. Comme la chaleur décompose le précipité, il est nécessaire de chauffer pendant un temps fixé arbitrairement et comme il est peut être nécessaire de doser le brome dans le précipité, ce temps peut sensiblement représenter un minimum, de sorte que le précipité peut être aussi peu décomposé que possible. C'est pourquoi les précipités ont été desséchés à l'air et chauffés ensuite, pendant un quart d'heure, à l'étuve à vapeur, ee qui est amplement suffisant pour chasser l'humidité atmosphérique du papier à filtrer.

Au point de vue du prix de l'alcool absolu et du tétrachlorure de carbone, au point de vue de la rapidité du travail, il a paru désirable de réduire quelque peu les quantités employées, et, dès lors, la méthode a été modifiée comme suit :

On pèse approximativement 0,4 gr. d'huile de foie de morue dans une petite fiole tarée, on ajoute 10 centimètres cubes de tétrachlorure de carbone et 12 gouttes de brome et on abandonne le mélange, pendant 3 heures, en plaçant dans l'eau courante. On élimine l'excès de brome au moyen de 10 centimètres cubes de tétrachlorure de carbone contenant 0,075 gr. de phénol et on traite graduellement, en agitant, par 20 centimètres cubes d'alcool absolu. On filtre, on lave avec 50 centimètres cubes d'alcool absolu, on dessèche à l'air, place dans un pèse-filtre taré, chauffe à l'étuve à vapeur pendant un quart d'heure, refroidit sous l'exsiccateur et pèse. Le brome sera ajouté au moyen d'un entonnoir à robinet, de manière à pouvoir compter facilement les gouttes qu'on fera tomber, pour tous les essais, aux mêmes intervalles. En faisant tomber les gouttes dans un excès d'iodure de potassium et titrant à l'hyposulfite, nous nous sommes assurés que cette manière de procéder donne toujours très approximativement la même quantité de bromure. Il est nécessaire d'opérer toujours sur une prise d'essai à peu près identique, car en opérant sur trop peu d'huile, il reste plus de brome que ne peut éliminer la petite quantité de phénol ajoutée, et, au contraire, lorsque la prise d'essai est trop forte, il pourra y avoir un manque de brome, après le repos de 3 heures. En observant ces précautions et en opérant avec soin, on peut facilement obtenir des résultats très concordants. Le rendement de bromures en unités pour cent représente l'*indice de bromure.*

Ainsi :

HUILE DE FOIE DE MORUE BRUNE (A INDICE D'IODE 150,7)

Nos	Indice de bromure	Pour cent de brome	Nos	Indice de bromure	Pour cent de brome
1	60,9	63,7	3	60,4	63,5
2	60,0	63,3	4	60,8	63,7

Pour appliquer la méthode à d'autres huiles, animales et végétales, il faut avoir soin d'opérer sur des quantités convenables. On obtiendra évidemment ces quantités en les faisant inversement proportionnelles à l'indice d'iode de l'huile à examiner.

En ce qui concerne différentes huiles animales et végétales, voici quelques remarques.

L'huile de castor était légèrement trouble avant l'addition de brome, mais le trouble disparaissait par l'addition d'alcool. Les huiles d'olive, de sésame et de coton ne donnaient naissance à aucun précipité. L'huile de colza produisait un très petit précipité et, avec l'huile de lard, il n'y avait que des traces d'un précipité. Tout cela confirme la manière de voir de Farnsteiner.

La méthode a été également appliquée aux acides gras provenant d'une huile de foie de morue brune. La bromuration produisait un précipité brun foncé dont la quantité était légèrement modifiée par l'addition d'alcool. Indice de bromure — 10,4.

Ceci prouve que les acides libres, bien que ne donnant pas les mêmes résultats que le glycéride, produise néanmoins un précipité, d'où nous pouvons conclure qu'une huile à indice acide élevé n'aura pas un indice de bromure bien fortement modifié.

La méthode a été appliquée ensuite aux différentes huiles marines, et les résultats obtenus sont réunis dans le tableau page suivante.

On voit que là où le rendement est faible, il a été parfois nécessaire de doser le brome dans les précipités réunis obtenus dans les différents essais d'une même huile. L'indice d'iode a été également indiqué, et comme cet indice représente l'iode absorbé par l'huile, on peut obtenir, par un simple calcul, l'indice de brome de chaque huile. Ce chiffre, de même que le poids d'huile prélevé pour l'essai, permet d'obtenir facilement la quantité totale de brome absorbée par la prise d'essai, et comme la teneur du précipité en brome est déterminée directement, on peut voir quelle proportion du brome total est absorbé par les glycérides qui donnent un précipité et quelle proportion par celles qui n'en donnent point.

Exemple. — 0,4138 gr. d'huile de foie de morue donnent 0,2502 gr. de précipité contenant 0,1591 gr. de brome. Par l'indice de brome nous voyons que 0,4138 gr. d'huile absorbent 0,3927 gr. de brome. D'où la portion de brome total, absorbé, en unités pour cent, retenue par les glycérides produisant un précipité :

$$= \frac{0,1591 \times 100}{0,3927} = 50,5.$$

Admettant que la formation de ces bromures est uniquement due aux anneaux non saturés des huiles, il est clair qu'en défalquant le poids de brome trouvé dans le précipité du poids du précipité, nous aurons le poids des glycérides qui ont produit le précipité.

Il est donc fort simple d'évaluer l'indice de brome de ces glycérides et aussi, par conséquent, au moyen du facteur 127/80, l'indice d'iode des fractions supérieures non saturées de l'huile. Si ces fractions sont celles qui s'oxydent le plus facilement, ce chiffre peut même être plus précieux que l'indice d'iode de l'huile, au point de vue de sa qualité et de son degré d'oxydation. A comparer, à ce sujet, les deux premières huiles du tableau.

Il sera encore nécessaire d'étudier les constantes d'une série d'huiles dont l'indice de bromure varie, et cela surtout au point de vue de ses rapports avec l'indice d'iode, car il est clair que c'est alors seulement que la méthode pourra être employée avec avantage à la recherche de falsifications.

Huile de	Indice d'iode	Indice de brome calculé	Indice de bromure	Bromure dans le précipité °/₀	Brome total absorbé °/₀	Indice d'iode moyen des glycérides donnant un précipité
Foie de morue brune . . .	150,7	94,9	60,4 60,8 60,0	63,5 63,7 63,3	40,5 40,8 40,1	277 (1)
Foie de morue de Terre-Neuve.	141,1	88,8	49,5 48,6	52,4 55,3	29,1 30,3	185
Foie de morue de Möller . .	163,2	102,8	41,6 42,7	60,9 62,6	24,2 26,1	267
Foie de morue de Möller soufflée (24 heures).	158,7	92,6	30,2 28,7	58,8 62,0	19,2 19,1	243
Lin.	154,2	100,0	24,8 25,0 24,5	61,5	15,5	253
Menhaden marque « 4 » . .	157,3	97,1	52,7 54,7 52,6	62,4 61,7 52,2	33,9 34,5 28,3	258
Menhaden marque « 5 » . .	102,5	99,1	0,5 59,4	58,8 62,4	36,9 37,3	245
Phoque pâle.	90,6	61,5	13,2 15,0	51,3	11,2	147
Phoque brune	120,7	57,0	13,4 14,5	60	13,7	238
Baleine pâle	114,2	76,0	27,5 27,2	58,4 62,1	21,1 22,2	242
Baleine brune B	109,7	71,9	37,0 37,8	59,6 60,3	28,0 31,4	239
Foie de requin.	81,8	69,1	15,4 17,6	55,4 56,3	14,1 14,3	205
Blanc de baleine	130,7	51,5	6,5 6,2	45,7	5,6	134
Merlan noir.	130,7	82,3	29,9 29,6	58,9 56,2	21,4 20,5	216
Hareng frais	136,4	85,9	44,8 44,7	47,7 55,5	24,9 27,2	180

Il est certain que les données relatives à l'huile de poisson et à l'huile de phoque semblent être encourageantes, les indices de bromure etant beaucoup moins élevés.

Le procédé est empirique, mais le chimiste est forcé de compter, à l'heure actuelle, avec des procédés de ce genre. Nous admettons tous que cet état de choses laisse à désirer, mais rien de tout à fait satisfaisant ne peut être obtenu aussi longtemps que les chimistes ignorent ce qu'ils analysent. Aussi y a-t-il encore bien des recherches à faire sur la nature chimique exacte des glycérides et des acides gras, et les auteurs espèrent que le présent travail est une faible contribution, dans cette voie.

(1) Les glycérides donnant les « octobromures » ont un indice d'iode de près de 380.

VARIA

Fabrication et emploi du linoléum.

Par **M. F. Limmer**.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1907**, 1349.)

La première fabrique de linoléum a été installée, en 1863, par Walton, à Staines, près de Londres. Ce produit trouva aussitôt un bon accueil et un débouché, aussi s'efforça-t-on d'arriver au même résultat sans employer le procédé que Walton avait fait breveter et on essaya, dans ce but, les méthodes les plus diverses. Le procédé Taylor-Pernacotte subsiste seul aujourd'hui ; il conduit plus rapidement au but, mais seulement aux dépens de la qualité. Nous avons donc deux procédés de fabrication du linoléum à distinguer :

Le procédé Walton qui est lent, mais qui fournit un linoléum remarquable.

Le procédé Taylor qui est plus rapide, mais qui donne un produit de qualité inférieure.

Le linoléum se compose essentiellement d'un mélange d'huile de lin oxydée (linoxyne) et de poudre de liège, additionné de substances convenables et appliqué par pression ou par laminage sur un tissu de jute.

Les trois principales matières premières à considérer sont : l'huile de lin, le liège et le jute. Il faut encore ajouter le copal (principalement la résine), les matières colorantes et pour certains usages, la sciure de bois.

Huile de lin

L'huile de lin russe est la meilleure pour la fabrication du linoléum. Suivant le pays d'origine, l'huile de lin est plus claire ou plus foncée. C'est elle qui joue le rôle principal dans la fabrication du linoléum en le maintenant souple et lui donnant sa résistance.

On sait que l'huile de lin est obtenue par expression des graines du lin. L'huile brute obtenue est abandonnée à la clarification, pendant trois mois environ, dans de grands réservoirs. (La fabrique *Ankermarke*, de Delmenhorst, possède, dans ce but, vingt-deux grands réservoirs dont la contenance en huile brute vaut plus de 500 000 francs.) L'huile de lin clarifiée par repos doit encore subir une épuration chimique basée sur la propriété qu'elle possède de s'émulsionner avec l'acide sulfurique concentré et froid sans être altérée, tandis que le mucilage végétal et les débris de graines sont carbonisés. Après traitement par l'acide sulfurique, l'huile apparaît donc complètement noire, mais par le repos l'huile ne tarde pas à surnager, tandis que l'acide sulfurique reste au fond. On fait écouler ce dernier, puis on lave l'huile avec de l'eau jusqu'à ce qu'elle ne présente plus de réaction acide.

L'huile de lin purifiée est ensuite cuite et envoyée dans de grands réservoirs où elle séjourne quelque temps avant d'être soumise à l'oxydation. Cette oxydation peut se faire lentement, rapidement, à la température ordinaire, par l'oxygène de l'air ou à chaud, par l'action d'un siccatif. Le premier procédé est celui de Walton, le second celui de Taylor.

Dans le procédé Walton, l'huile de lin cuite coule lentement sur des tissus à claire-voie tendus verticalement sur une largeur de 90 centimètres. Ces tissus sont disposés dans de grands hangars d'oxydation pouvant être chauffés et munis de larges baies vitrées, car la lumière favorise l'oxydation. La fabrique de Delmenhorst possède plusieurs hangars semblables dans chacun desquels on peut étendre 12 500 mètres carrés de toile. Comme l'huile se répand sur les deux faces du tissu, la surface offerte à l'oxydation par chacun de ces hangars est de 25 000 mètres carrés.

Toutes les 24 heures, le contenu des réservoirs d'huile cuite est répandu sur les tissus. En raison de son contact intime avec l'eau chauffée à 30°, l'huile s'oxyde lentement avec mise en liberté de gaz carbonique, d'acide formique, d'acide acétique, etc. Ces produits étant doués d'une odeur très désagréable et de propriétés nocives, le service des hangars d'oxydation est disposé pour se faire de l'extérieur. La couche de linoxyne qui se dépose sur les tissus devient de plus en plus épaisse ; quand elle a atteint 3 centimètres sur chaque face et que la résistance limite du tissu est atteinte, on enlève les tissus chargés et on les remplace par des neufs. Cette opération se fait tous les quatre ou cinq mois. Le linoxyne obtenu est enlevé de sur les tissus et envoyé aux ateliers où il sera mélangé avec la poudre de liège.

Le procédé Taylor est beaucoup plus rapide puisqu'il permet d'effectuer en un jour l'oxydation qui dure cinq mois sous la seule action de l'air. Il consiste à faire traverser l'huile cuite et additionnée de siccatif par un courant d'air chaud. C'est précisément dans l'oxydation lente et tranquille que réside l'avantage du procédé Walton. Le linoxyne obtenu est plus pur et conserve toutes les propriétés qu'il perd plus ou moins par une oxydation rapide.

Le linoxyne, préparé suivant le procédé Taylor, possède, par contre, la précieuse propriété de fixer beaucoup plus de poudre de liège que le linoxyne Walton. Cette circonstance, ajoutée aux frais de fabrication moins élevés, est la raison pour laquelle le linoléum Taylor est beaucoup moins cher que le linoléum Walton.

L'oxydation de l'huile de lin a pour effet de transformer l'acide linoléique ou linolique $C^{16}H^{28}O^2$ en acide linoxynique $C^{16}H^{28}O^6$ et finalement en linoxyne $C^{32}H^{54}O^{11}$.

Le linoxyne fabriqué est déchiqueté, puis chauffé à la vapeur avec de la résine de Kauri pulvérisée. Le produit ainsi obtenu est une masse brun foncé, visqueuse, que l'on nomme ciment de linoléum.

Le copal de Kauri est une résine fossile que l'on trouve surtout en Nouvelle-Zélande ; cette résine est une sécrétion adhérente aux troncs d'arbres fossiles.

L'addition de résine au linoxyne augmente sa cohésion et donne au linoléum plus de souplesse et d'éclat. On emploie d'autres résines dans le même but et, en particulier, la gomme de copal.

Pour colorer le linoléum, on emploie presque exclusivement des terres colorées qui viennent surtout d'Angleterre. Les couleurs artificielles, telles que l'outremer, le jaune de chrome, etc., ne sont employées que pour nuancer les autres. Les colorants organiques ne sont jamais employés.

La seconde matière première de l'industrie du linoléum est le liège. C'est l'abondance des débris de liège à Delmenhorst, près Brême, centre important de la fabrication des objets en liège, qui a déterminé la création de la première fabrique allemande de linoléum. Les débris de liège que l'on brûlait autrefois pour s'en débarrasser sont maintenant insuffisants pour les besoins de la fabrication du linoléum et l'on doit en importer de l'Etranger. Les débris de liège sont d'abord transformés en poudres grossières, puis moulues à l'aide d'un procédé rappelant beaucoup celui qui est employé pour les céréales.

Le jute qui sert à faire les tissus sur lesquels on appliquera la masse de linoléum est cultivé surtout aux Indes.

Le ciment de linoléum et la poudre de liège additionnée de couleurs nécessaires sont mélangées en parties à peu près égales. Ils traversent toute une série de mélangeurs qui fournissent la masse de linoléum achevée et colorée en bleu, vert, rouge, etc., suivant la couleur ajoutée. Pour obtenir des nuances tout à fait claires, une addition de sciure de bois est nécessaire. La façon dont le mélange est fait exerce naturellement une grande influence sur la qualité du linoléum.

Des mélangeurs, la masse du linoléum passe dans de grands calandres, analogues à celles qu'on emploie dans la fabrication du papier. Ces machines se composent essentiellement de quatre cylindres chauffés à la vapeur, deux gros et deux petits. Les deux premiers, chauffés à 140-150°, peuvent être réglés à l'écartement désiré. Ils appliquent fortement la masse de linoléum sur les mailles du tissu de jute qui est entraîné en même temps. La surface du linoléum est ensuite égalisée et polie par passage entre les petits cylindres. Le linoléum est ensuite refroidi par passage entre des cylindres dans lesquels circule de l'eau, puis il abandonne la machine en bandes de 2 à 3 mètres de large et 150 mètres de longueur. Suivant l'épaisseur du linoléum à fabriquer, une grande calandre fournit jusqu'à 8 000 mètres carrés de linoléum par jour. Le linoléum sortant de la calandre passe dans une autre machine qui le recouvre, sur sa face inférieure, d'un vernis rouge.

Finalement, le linoléum est suspendu verticalement en longues bandes pour que sa face inférieure puisse sécher. On le découpe ensuite en morceaux de 2 ou 3 mètres de largeur et 25 à 30 mètres de longueur. Avant d'être livré à la vente, le linoléum doit être encore longtemps exposé à l'air et à la lumière. Cette opération se fait dans de grands hangars de 50 mètres de longueur et 18 mètres de largeur, dans lesquels le linoléum est disposé horizontalement sur des supports en fer. Le linoléum Taylor doit être manipulé avec des précautions particulières, car il subit une nouvelle oxydation. Quand le linoléum est mûr, on le découpe à une largeur parfaitement uniforme, on l'examine attentivement, puis on le nettoie à fond. Sa surface est protégée par du papier de soie, puis il est enroulé et préparé pour l'expédition.

Le linoléum ainsi obtenu est d'une coloration uniforme. Pour que le linoléum puisse se substituer aux tapis et lui ouvrir de nouveaux débouchés, on a cherché à le recouvrir des dessins les plus variés. On y est d'abord parvenu par impression, mais le linoléum acquiert alors l'aspect d'une toile cirée qui est peu agréable. De plus, les dessins étant superficiels ne tardent pas à s'effacer par le fait de l'usure. En raison de ces inconvénients, les grandes fabriques de linoléum ne fabriquent plus, aujourd'hui, de linoléum imprimé.

Le problème de la fabrication d'un linoléum coloré dans toute son épaisseur suivant les lignes d'un dessin donné a été l'objet de très nombreux essais. On a d'abord fabriqué du linoléum présentant un aspect granité en mélangeant deux ciments de linoléum divisés et différemment colorés. Le mélange est ensuite traité exactement comme s'il s'agissait d'un linoléum uni. Pour les couleurs claires, une addition de sciure de bois est également nécessaire. Le linoléum granité est connu, en Angleterre, depuis vingt ans environ et en Allemagne, depuis huit ans.

Le linoléum moiré, breveté par la fabrique de Delmenhorst, présente de longues veines colorées dispersées dans la masse granulée. Un ingénieux appareil transforme la masse colorée en corps allongés qu'il jette régulièrement sur la masse granulée, à l'instant même où celle-ci s'engage sous les calandres.

L'obtention de dessins variés occupant toute l'épaisseur de la masse de linoléum présente de très grandes difficultés. On a pris de très nombreux brevets dans ce sens et on en prend toujours de nouveaux. La plupart de ces procédés ont un inconvénient qui les empêche de donner de bons résultats en pratique. Les moyens que l'on peut mettre en œuvre pour arriver au but sont de trois ordres :

1° On peut préparer des plaques de linoléum coloré, chaque couleur à part. On y découpe les éléments des dessins que l'on assemble sur le tissu soit mécaniquement, soit à la masse. Puis on réunit tous les morceaux par chauffage et pression exercée soit à l'aide d'une presse hydraulique, soit par passage dans la calandre ;

2° Les différentes masses colorées peuvent être introduites dans des moules de forme convenable ;

3° Enfin, on peut combiner les procédés 1 et 2 en introduisant les masses colorées dans des moules les pressant, enlevant les moules et pressant de nouveau pour obtenir le linoléum.

Jusqu'ici, on n'a obtenu de bons résultats qu'à l'aide du second procédé.

Le linoléum, dont les dessins occupent toute l'épaisseur, est vendu sous le nom de linoléum incrusté en anglais, *inlaid*).

Les usines anglaises de Staines ont breveté un procédé pratique pour la fabrication du linoléum incrusté, lequel est également employé à Delmenhorst. Pour obtenir les dessins, on se sert dans ce procédé, de moules en forme de grilles (*grating*) que l'on pose sur le tissu de jute, puis que l'on remplit à la main avec la masse colorée. Les différentes couleurs sont introduites les unes après les autres dans les compartiments respectifs. Pour chaque couleur, on emploie un écran qui ne laisse à découvert que les compartiments devant être remplis avec cette couleur. Quand toutes les couleurs sont posées, on enlève la grille avec précaution, puis on fait passer le morceau de linoléum sous une presse hydraulique. La surface occupée par la grille est de 1 mètre sur 2 mètres et la presse hydraulique exerce une pression totale de 1 600 tonnes, soit 80 kilogrammes par centimètre carré. Elle est munie de plaques chauffées à la vapeur et, sous l'influence de la chaleur et de la pression, le linoléum est amené à se fondre et à s'agglomérer. La couche, qui occupait primitivement une hauteur de 2 centimètres, est ramenée à 3,2 mm. On pose ensuite la grille en arrière sur la toile, on la remplit de nouveau, on presse et ainsi de suite mètre par mètre.

Les opérations doivent s'effectuer avec le plus grand soin pour que les dessins successifs se raccordent bien. La fabrication est presque toute manuelle et très lente. Il en résulte que le linoléum incrusté est environ une fois et demie plus cher que le linoléum imprimé de la meilleure qualité. Mais cette différence de prix est largement compensée par la durée de ce linoléum et son bel aspect. Les dessins les plus simples n'ont que six couleurs, mais les plus compliqués ont jusqu'à seize couleurs différentes.

Le linoléum incrusté présente encore deux inconvénients dus, le premier, à la lenteur de sa fabrication, laquelle empêche souvent de suffire à la demande d'un dessin ayant plu aux acheteurs. Le second défaut tient à ce que les contours des dessins sont trop précis, ce qui nuit à l'aspect artistique de l'ensemble. On est récemment parvenu à remédier à ces deux inconvénients. La masse de linoléum est mécaniquement distribuée sur la toile suivant les ouvertures de patrons en tôle. Les contours des dessins sont un peu brouillés et cet effet est encore accru par le passage sous les calandres. Le dessin obtenu est, par suite, légèrement flou et le linoléum ressemble beaucoup plus à un tapis. Comme le ciment de linoléum doit passer par les ouvertures des patrons, lesquelles sont souvent très petites, il est nécessaire de le pulvériser finement et de le tamiser. Pour arriver à le réduire en poudre fine, il faut le refroidir en été jusqu'à ce qu'il soit parfaitement sec et cassant.

Le dispositif ingénieux qui porte automatiquement les diverses masses colorées sur la toile, à travers toutes les toiles découpées, est directement combiné avec la calandre, si bien que l'on obtient tout de suite un linoléum présentant les plus beaux dessins continus.

On peut affirmer que le linoléum satisfait à toutes les exigences pratiques et esthétiques que l'on est en droit d'attendre d'une matière destinée au revêtement des planchers. Dans les marines allemande et italienne, on emploie du linoléum ayant jusqu'à 10 millimètres d'épaisseur pour le revêtement des ponts des navires de guerre.

Plus le linoléum est dur, moins il atténue les bruits et moins il est élastique, mais, par contre, il est alors d'autant plus résistant et meilleur conducteur de la chaleur. Pour réunir les avantages des deux qualités de linoléum, la fabrique bavaroise de Maximiliansau pose le linoléum dur sur un premier linoléum renfermant beaucoup de poudre de liège et qui est, par suite, plus souple, plus léger et meilleur isolant du son.

On fabrique actuellement des papiers de tenture obtenus en posant la masse de linoléum sur du papier, au lieu de tissu de jute. A sa sortie de la calandre, ce papier passe sous un rouleau gravé qui lui imprime un dessin en creux et reliefs. Le produit présente finalement l'aspect du cuir repoussé.

Tous les sols secs, unis et fermes se prêtent à l'application du linoléum. Si le linoléum doit être posé sur un plancher, il est indispensable de commencer par le rendre parfaitement uni. Les dépressions peuvent être remplies à l'aide d'un mélange de 5 kilogrammes de craie lavée, 200 grammes de colle de menuisier et 1 litre d'eau.

Dans les constructions neuves, on pose le linoléum sur une sole en plâtre ou en ciment. On peut aussi faire un enduit avec des parties égales de plâtre et de sable et un peu de ciment. On se sert aussi de dalles toutes faites en ciment, que l'on relie au plâtre.

La pose du linoléum ne peut être faite que par des ouvriers exercés, car le meilleur ne peut durer longtemps s'il est mal posé. D'essais faits par l'Institut mécanique impérial, il résulte que l'usure du linoléum est très faible. Pour une surface de 40 centimètres carrés soumise à l'usure, on a obtenu les chiffres suivants : chêne, usure de 8 centimètres cubes ; granit, 4,4 c. c. ; terre cuite, 4,7 c. c. ; linoléum, 1,8 c. c. et 1,6 c. c.

En dehors de son application au revêtement du sol et des murs, le linoléum est aussi employé comme isolant dans l'industrie électrique.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 6 janvier 1908. — Etat de l'Académie au 1er janvier 1908.

Sciences mathématiques. Section Ire. Géométrie. — MM. Jordan, Poincaré, Picard (Emile), Appell, Painlevé, Humbert.

Section II. Mécanique. — MM. Lévy (Maurice), Boussinesq, Deprez, Léauté, Sébert, Vieille.

Section III. Astronomie. — MM. Wolf, Radau, Deslandres, Bigourdan, N... N...

Section IV. Géographie et navigation. — MM. Bouquet de la Grye, Grandidier, Bassot, Guyon, Hatt, Bertin.

Section V. Physique générale. — MM. Mascart, Lippmann, Becquerel, Violle, Amagat, Gernez.

Sciences physiques. Section VI. Chimie. — MM. Troost, Gautier, Ditte, Lemoine (Georges), Haller, Le Châtelier.

Section VII. Minéralogie. — MM. Gaudry, Lévy, Lacroix, Barroix, Douvillé, Wallerant.

Section VIII. Botanique. MM. Van Tieghem, Bornet, Guignard, Bonnier, Prillieux, Zeiller.

Section IX. Economie rurale. — MM. Schlœsing, Chauveau, Müntz, Roux, Schlœsing (fils), Maquenne.

Section X. Anatomie et zoologie. — MM. Ranvier, Perrier, Chatin, Giard, Delage, Bouvier.

Section XI. Médecine et chirurgie. — MM. Bouchard, Guyon, d'Arsonval, Lannelongue, Laveran, Dastre.

Secrétaires perpétuels. — M. Darboux pour les sciences mathématiques, De Lapparent pour les sciences physiques.

Académiciens libres. — MM. de Freycinet (de Saulces), Haton de la Goupillière, Cailletet, Carnot (Adolphe), Rouché, Picard (Alfred), Labbé, Bonaparte (Le prince Roland), Tannery, Carpentier.

Associés étrangers. — MM. Lister (Lord), Newcomb, Suess, Hooker, Schiaparelli, Koch, Agassiz, N...

Correspondants. Sciences Mathématiques. Section Ire. Géométrie (10). — MM. Schwartz, Klein, Méray, Zeuthen, Mittag-Leffler, Dedekind, Nœther, Volterra, Guichard, Gordan.

Section II. Mécanique (10). — MM. Considere, Amsler, Vallier, Dwelshauvers-Déry, Bazin, Duhem, Zeuner, Hoff, Witz, N...

Section III. Astronomie (16). — MM. Lockyer, Huggins, Stephan, Auwers, Backlund, Gill, Backhuyzen (Van de Sande), Christie, André, Baillaud, Hill, Weiss, Pickering, N... N... N...

Section IV. Géographie et navigation (10). — MM. Teffé (le baron de), Grimaldi (de Monaco), Nansen, Helmert, Colin (le R. P.), Gallieni, Davidson, Darwin, Brassey (Lord), N...

Section V. Physique générale. — MM. Rayleigh (Strutt-Lord), Blondlot, Hittorf, Van der Waals, Michelson, Gouy, Benoit Lorentz, Crookes, N...

Sciences physiques. Section VI. Chimie (10). — MM. Lecocq de Boisbaudran, Bœyer (von), Roscoé, Cannizzaro, Ramsay, Fischer (Emile), Sabatier, Forcrand (de), Henry, N...

Section VII. Minéralogie (10). — MM. Gosselet, Geikie, Tschermak, Depéret, Rosenbüsch, Péron, Œhlert, Brögger, Heim, N...

Section VIII. Botanique (10). — MM. Clos, Grand'Eury, Treub, Schwendener, Pfeffer, Strasbürger, Warming, Flahault, Bertrand, N...

Section IX. Economie rurale (10). — MM. Houzeau, Arloing, Pagnoul, Gayon, Kuehn, Winogradski, Yermoloff, Tisserand, Fliche, Heckel (Edouard).

Section X. Anatomie. Zoologie — MM. Fabre, Sabatier, Retzius, Bergh, Lankester, Lortet, Maupas, Van Beneden, Metchnikoff, Waldeyer.

Section XI. Médecine et chirurgie (10). — MM. Lépine, Engelmann, Leyden, Mosso, Zambaco, Czerny, Bacelli, Calmette, N... N...

Etat de l'impression des Recueils de l'Académie au 1er janvier 1908.

Volumes publiés. Comptes rendus de l'Académie des sciences. — Le tome CXLII (1er semestre 1906), et le tome CXLIII (2e semestre 1906), ont paru avec leurs Tables.

Volumes en cours de publication : Mémoires de l'Académie. — Tome I, Mémoire no I ayant pour titre : *Théorie approchée de l'écoulement de l'eau sur un déversoir à mince paroi*, par M. Boussinesq est terminé : Mémoire no 2, œuvre posthume de feu Marcel Bertrand, a pour titre : *Mémoires sur les refoulements qui ont plissé l'écorce terrestre et sur le rôle des déplacements horizontaux*, les 20 premiers placards ont paru.

Mémoires des savants étrangers. — Tome XXXIII. Les Mémoires nos 1, 2 et 3 sont imprimés, le Mémoire no 4 dont le manuscrit est déposé, est un travail couronné par l'Académie, de M. Hadamard, sur la question qui avait été mise au concours pour le prix Vaillant de 1907.

Changements survenus parmi les membres depuis le 1er janvier 1907.

Membres décédés. Section d'astronomie. — MM. Lœwy, le 15 octobre ; M. Janssen, le 23 décembre.

Section de chimie. — M. Moissan, le 20 février.

Section de minéralogie. — M. Marcel Bertrand, le 13 février.

Secrétaire perpétuel. — M. Berthelot, le 18 mars.

Académicien libre. — M. Laussedat, le 19 mars.

Associé étranger. — Lord Kelvin, à Glascow, le 17 décembre.

Membres élus. Section de chimie. — M. le Chatelier, le 6 mai, en remplacement de M. Moissan, décédé.

Section de minéralogie. — M. Douvillé, le 29 avril, en remplacement de M. Marcel Bertrand, décédé ;

M. Wallerant, le 11 novembre, en remplacement de M. de Lapparent, nommé secrétaire perpétuel pour les sciences physiques.

Secrétaire perpétuel. — M. de Lapparent, en remplacement de M. Berthelot, décédé.

Académiciens libres.— Le prince Roland Bonaparte, le 4 février, en remplacement de M. Bischoffsheim, décédé; M. Jules Tannery, le 11 mars, en remplacement de M. Brouardel, décédé; M. Carpentier, le 13 mai, en remplacement de M. Laussedat.

Membres à remplacer. Section d'astronomie. — MM. Lœwy et Janssen, décédés.

Associé étranger. — Lord Kelvin.

Changements survenus parmi les correspondants depuis le 1er janvier 1907.

Correspondants décédés. Section d'astronomie. — M. Trépied, à Alger, le 10 juin; M. Vogel, à Potsdam, le 13 août; M. Asaph-Hall, à Annapolis, le 22 novembre.

Section de physique. — M. Crova, à Montpellier, le 21 juin.

Section de chimie. — M. Mendeleeff, à Saint-Pétersbourg, le 2 février.

Section de minéralogie. — M. Paul Klein, à Berlin, le 23 juin.

Section de botanique. — M. Maxwell-Teylden-Masters, à Ealing, le 29 mai.

Section de médecine et chirurgie. — M. Hergott, à Nancy, le 4 mars.

Correspondants élus. Section de mécanique.— M. Aimé Witz, à Lille, le 15 avril, en remplacement de M. Botzmann, décédé.

Section d'astronomie.— M. E.-C. Pickering, à Cambridge (Massassuchetts), le 29 juillet, en remplacement de M. Royet, décédé.

Section de géographie et navigation. — Sir George Darwin, à Cambridge, le 23 décembre, en remplacement de M. Bienaymé, décédé; Lord Brassey, à Londres, le 30 décembre, en remplacement de M. Oudeman, décédé.

Section d'économie rurale.— M. Heckel, à Marseille, le 11 novembre, en remplacement de M. Laurent, décédé.

Correspondants à remplacer. Section de mécanique.— M. Siré, à Besançon, décédé le 12 septembre 1906.

Section d'astronomie. — M. Trépied, à Alger, décédé le 10 juin 1907, M. Vogel, à Potsdam, décédé le 13 août 1907; M. Asaph Hall, décédé à Annapolis, le 22 novembre 1907.

Section de géographie et navigation.— M. Augustin Normand, au Havre, décédé le 21 décembre 1906.

Section de physique. — M. Crova, à Montpellier, décédé le 21 juin 1907.

Section de chimie. — M. Mendeleeff, à Saint-Pétersbourg, décédé le 2 février 1907.

Section de minéralogie. — M. Carl Klein, à Berlin, décédé le 23 juin 1907.

Section de botanique. — M. Maxwell Tylden, Masters, à Ealing, le 29 mars 1907.

Section de médecine et de chirurgie. — Sir Burdon Sanderson, à Oxford, décédé en 1905; M. Hergott, à Nancy, décédé le 4 mars 1907.

— Rapport présenté au nom de la section de géographie et navigation, au sujet d'un vœu émis par la société de géographie de Paris, relativement aux dépêches météorologiques de l'Islande, par M. Bouquet de la Grye.

— M. E. Levasseur, membre de l'Académie des sciences morales et politiques, administrateur du Collège de France, fait hommage à l'académie d'une notice sur M. Marcelin Berthelot.

— M. le Secrétaire perpétuel annonce le décès de M. Asaph Hall, correspondant pour la section d'astronomie.

— M le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance le 27e cahier du service géographique de l'armée : *Topographie d'exploration.*

— Sur les transformations de la comète 1907. Note de M. Ernest Esclangon.

— Emploi des flammes comme soupape des courants alternatifs à haute tension. Note de M. André Cathiard.

— Contribution à l'étude de la formation des pierres précieuses de la famille des aluminides. Note de M. Bordas.

— Sur les harmoniques d'un corps vibrant. Note de MM. Sizes et Massol.

— Nouveaux homologues de l'acide diglycolique. Note de MM. E. Jungfleisch et M. Godchot.

1° *Acide α-éthyl-α-méthyl diglycolique* :

$$\underset{\alpha}{CO^2H - CH} . (CH^2 - CH^3) - O - \underset{\alpha_1}{CH}(CH^3) - CO^2H.$$

Cet acide s'obtient par l'action en liqueur éthérée de l'α-bromobutyrate d'éthyle sur le lactate d'éthyle sodé. L'α-éthyl-α-méthyldiglycolate d'éthyle est un liquide à odeur éthérée, insoluble dans l'eau, bouillant à 130° ($H = 0{,}025$ m.) D à 16° = 10774. Saponifié, il donne l'acide correspondant qui cristallise en petites aiguilles fusibles à 69°. Cet acide perd de l'eau quand on le distille dans le vide vers 140°-150°. L'anhydride :

$$\begin{array}{c} CH^3 - CH^2 - \overset{\alpha}{CH} - CO \\ O\langle \qquad \rangle O \\ CH^3 - \underset{\alpha_1}{CH} - CO \end{array}$$

ainsi obtenu bout à 125°-130° ($H = 0{,}0250$ m.) D à 16° = 1556. Avec l'ammoniaque alcoolique, l'α-éthyl-α méthyldiglycolate diéthy-lique donne la diamide correspondante.

Acide αα-diméthyl-α-méthyldiglycolique :

2° $$CO^2H - \underset{\alpha}{C}(CH^3)^2 - O - \underset{\alpha_1}{CH}(CH^3) - CO^2H.$$

Isomère du précédent s'obtient au moyen du bromoisobutyrate d'éthyle et du lactate d'éthyle sodé. L'éther ainsi obtenu est un liquide de densité 10507 à 16° bouillant à 130°-135° (H = 0,025 m.). L'acide qu'il fournit par saponification n'a pu être obtenu cristallin. Il donne un anhydride par l'action du chlorure d'acétyle bouillant. Cet anhydride a pour formule :

$$\begin{array}{c} \alpha \\ (CH^3)^2 = C - CO \\ O - \langle \quad \rangle - O \\ CH^3 - CH \quad CO \\ \alpha \end{array}$$

liquide mobile bouillant à 112°-116° (H = 0,020 m.) D = 1 1531 à 716°. Il donne une diamide fusible à 150°.

L'acide α-isopropyl-α-méthyldiglycolique a été obtenu sous forme d'éther éthylique correspondant, que l'on prépare au moyen de l'action de l'α-bromoisovalérianate d'éthyle sur le lactate d'éthyle sodé.

L'éther a une densité 1 0398 à + 16° et bout à 137°-140° sous 25 millimètres de pression.

L'acide $\alpha\alpha_1$-diméthyldiglycolique ou acide diméthyldiglycolique symétrique transformé en sel de brucine donne deux acides actifs cristallins, le sel de brucine de l'acide droit est moins soluble que le sel de l'acide gauche. Les sels de magnésium de l'acide (*d*), de l'acide (*l*) et de l'acide (*d* + *l*) sont nettement cristallisés, les pouvoirs rotatoires des deux premiers sont relativement considérables.

— Mécanisme des transpositions phénYliques chez les iodhydrines et les glyco-aromatiques. Note de M. Marc Tiffeneau.

Le mécanisme des transpositions des iodhydrines du type général Ar(R) = C(OH) — CHI — R· paraît définitivement établi, l'interprétation du mécanisme des transpositions des glycols aromatiques par formation d'oxydes diéthyléniques ne doit être considéré que comme provisoire.

— Structure de la substance fondamentale du cartilage hyalin. Note de M. Ed. Retterer.

— Sur le développement et la structure des spores de *Thelohania Giardi* (Mermeguy). Note de M. L. Mercier.

— Sur l'existence de cinq arcs bronchiaux et de six arcs aortiques chez l'embryon de Taupe. Note de MM. A. Soulié et C. Bonne.

— La fécondation et le développement des œufs chez un Orthonectide (Rhopalura, aphiocomœ). Note de M. Coullery et Lavallée.

— Sur l'anesthésie prolongée par les mélanges d'oxygène et de chlorure d'éthyle. Note de MM. Pierre Rosenthal et Albert Berthelot.

— Action tardive des dérivés bacillaires chlorés. Note de MM. Moussu et Goupil.

— Sur la valeur des éléments magnétiques à l'Observatoire de Val Joyeux, au 1er janvier 1908. Note de M. Th. Moureaux.

— Etude d'une série d'échantillons d'eau de mer récoltée dans la Manche. Note de M. A. Chevallier.

Séance du 13 janvier. — Note sur la densité du graphite par MM. Le Chatelier et S. Wologdine. Tous les graphites naturels et artificiels donnent, après une purification complète, une densité identique de 2,255 (eau à 4°), le graphite étant pris en moyenne à la température de 15°. 2° Le graphite foisonnant présente, avant ou après foisonnement, la même densité que le graphite ordinaire.

— Sur l'utilisation de la tourbe pour l'épuration des eaux d'égoût. Note de MM. A. Müntz et E. Lainé. L'épuration des eaux d'égout est un phénomène biologique d'une certaine complexité et dont l'allure est variable avec la composition elle-même si changeante, du milieu, donnant la prédominance tantôt à telles espèces bactériennes, tantôt à telles autres. Mais dans toutes les conditions réalisées dans les expériences citées dans cette note, le support de tourbe a montré son efficacité connue lit bactérien destiné à l'épuration des eaux résiduaires.

— M. Mascart fait hommage à l'Académie des procès-verbaux des séances du Comité international des Poids et Mesures. Session 1907.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, l'ouvrage suivant : « Atlas météorologique pour l'année 1906, d'après vingt-deux stations françaises », par G. Eiffel.

— Observation du passage de Mercure sur le Soleil à l'Observatoire de Rio-de-Janeiro. Note de M. Morize.

— Observations du passage de Mercure des 13-14 novembre 1907, à Schio (Italie). Note de M. Faccin.

— Sur la sommabilité des séries de Fourier. Note de M. A. Buhl.

— Sur le choix de l'exposant de convergence pour les fonctions entières du génie infini. Note de M. A. Denjoy.

— Sur la mesure des mouvements généraux du sol au moyen de nivellements répétés à longs intervalles. Note de M. Ch. Lallemand.

— Sur la statique de la surface déformable et la dynamique de la ligne déformable. Note de MM. Eugène et François Cosserat.

— Sur la transformation des dissolutions de phosphore blanc en phosphore rouge. Note de M. Albert Colson.

Il suffit de substituer la notion de concentration à celle de tension de vapeur pour que la transformation des dissolutions soit rigoureusement semblable à celle des vapeurs. Il reste à prouver qu'elle n'est pas identique. En effet, en chauffant à 220°-225° un ballon de 151 centimètres cubes, renfermant 3,3 gr. de phosphore blanc, le phosphore rouge n'apparaît sur les parois qu'au bout de 17 heures environ ; cependant, le phosphore est loin d'être totalement volatilisé. Comme il se pourrait que la trans-

formation se soit produite sur des gouttelettes déposées sur les parois par suite de faibles variations de température, on a chauffé progressivement jusqu'à 260° un ballon de 155 centimètres cubes contenant 2 grammes de phosphore, à côté d'un tube vertical identiquement chargé. L'opération a duré 2 heures (dont une entre 140°-160°), les parois du ballon étaient couvertes de phosphore rouge, et cette variété s'élevait dans le tube en quantités cramoisies du bas au milieu, c'est-à-dire en raison du courant de chaleur. Aucune dissolution ayant faible concentration de ces vapeurs n'eût été altérée. *La présence d'un solvant ralentit donc la transformation.*

Dans tous les cas, le phosphore rouge déposé est amorphe, comme il arrive aux corps insolubles, tels que le sulfate de baryte, quand ils sortent de liquides renfermant les éléments propres à leur formation.

Enfin, l'essence de térébenthine saturée à 25° et maintenue à 260°, dépose vers 0° l'excès de phosphore sous forme de cristaux blanc de neige, dont la nature est probablement identique à la variété décrite comme amorphe par Christomanos. Ce dépôt prouve que le phosphore ne réagit pas notablement sur le solvant à 260°.

— Sur la constitution des fontes à manganèse. Note de M. L. Guillet.

Les fontes au manganèse, comme les fontes au nickel, renferment du fer γ lorsque le pourcentage en manganèse ou en nickel est suffisamment important.

Mais, dans les fontes au manganèse, on observe un carbure qui est d'autant plus important, toutes choses égales d'ailleurs, que la teneur en manganèse est plus élevée.

Le manganèse déplace le point eutectique qui se produit pour les teneurs en carbone plus basses que dans les alliages en carbone ; en effet, la fonte renfermant 36 °/₀ de carbone et 15 °/₀ de manganèse est formée d'eutectique sensiblement pur, bien qu'elle ait été examinée après refroidissement lent.

Dans certaines fontes, on observe du fer γ et du carbure sous-eutectique ; ce carbure doit provenir d'une ségrégation après solidification.

L'addition de manganèse à une fonte grise produit du fer γ avant de faire disparaître le graphite.

— Sur le sulfate cuivreux ammoniacal. Note de M. Bouzat.

Pour préparer le sulfate cuivreux ammoniacal, on met dans de l'ammoniaque aqueuse de l'oxyde cuivreux et du sulfate d'ammoniaque qui passent en solution. En ajoutant de l'alcool à la solution, on obtient un préeipité, c'est le sulfate cuivreux ammoniacal. Il faut faire toutes les opérations à l'abri de l'air, et par conséquent dans un gaz inerte, tel que l'hydrogène pur. Le corps est lavé à l'alcool bouilli et à l'éther distillé sur sodium. Desséché à la température de 60° à 80°, il présente la composition $SO^4Cu^2\,4AzH^3$. Ce corps bien sec peut être sûrement manié, mais humide il s'oxyde instantanément à l'air en s'échauffant fortement.

— Synthèses dans le groupe du camphre. Synthèse totale de la β-camphalène lactone. Note de M. J. Blanc.

On prépare la campholène lactone (β) en partant de l'éther αα-diméthyladipique obtenu par éthérification de l'acide synthétique. Cet éther traité par le sodium dans le toluène donne rapidement un dérivé sodé qui, sous l'influence du bromacétate d'éthyle, est converti en éther diméthyl 3.3-cyclopentanone 2-carbonique 1-acétique 1. Le produit obtenu est un liquide huileux bouillant à 165° sous 12 millimètres, il donne en solution alcoolique avec le perchlorure de fer une coloration brun intense, saponifié par l'acide chlorhydrique à l'ébullition, il est transformé quantitativement en acide diméthyl-31 cyclopentanone-2 acétique-1 :

```
  CH³ CH³
     \ /
      C
      |
CH² —/ \— CO
     |   |
CH² —|___|— CHCH²CO²H
```

qui cristallise dans l'acide formique en belles aiguilles fusibles à 85°. Sa semicarbazone fond à 210. Son oxime se présente en beaux cristaux prismatiques fusibles à 166° en se décomposant.

L'oxyacide s'obtient en réduisant l'acide cétonique par le sodium en présence du sodium. Cet oxyacide $C^9H^{16}O^3$ (diméthyl-3.3-cyclopentanol-2 acétique 1) est en fines aiguilles fusibles à 109-110°. Il se forme en même temps la lactone $C^9H^{14}O^2$ (apocampholactone) dont le dérivé hydrazinique fond à 137-138°. Cet oxyacide est stable en présence de SO^4H^2 à 25 °/₀ bouillant et ne montre pas de tendance à former une lactone. C'est donc vraisemblablement un acide *trans*.

Lorsqu'on traite l'éther éthylique de l'acide diméthyl-3-3-cyclopentanone 9-acétique-1 par l'iodure de méthylmagnésium en milieu éthéré, il se déclare une vive réaction. On obtient un glycol bitertiaire prévu :

```
        CH³ CH³
           \ /
            C
            |        CH²
CH² —/ \— C<
     |   |     COH
     |   |                    CH³
CH² —|___|— CH — CH² — C<— OH
                              CH³
```

Ce glycol est un liquide oléagineux, bouillant à 130° sous 15 millimètres. Il donne une lactone lorsqu'on soumet à la distillation le produit de la saponification de l'éther provenant de l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur l'éther éthylique ou après une forte acidulation de la solution alcaline obtenue. Cette lactone est identique avec la campholène-β-lactone dérivée du camphre naturel.

— Constitution des α et β-méthylspartéine et de l'isospartéine. Note de MM. Charles Moureu et Amand Valeur.

La décomposition de l'hydrate d'α-méthylspartéinium peut donner théoriquement deux méthylspartéines distinctes par rupture de deux chaînes pipéridiques différentes :

CH
CH^2 — CH — $C^8H^{14}Az$
CH^2
CH^2
CH^2 — CH^2
Az
CH^3 OH

Hydrate d'α-méthylspartéinium

CH
CH^2 — CH — $C^3H^{16}Az$
CH
CH^2
CH^2 — CH^2
$AzCH^3$

CH
CH^2 — CH — $C^8H^{14}Az$
CH^2
CH^2
CH^2
CH^2
Az — CH^3

Méthylspartéines isomériques

Cette déduction est confirmée par l'expérience, mais il n'est pas possible actuellement d'aller plus loin.

L'isomérisation de l'α-méthylspartéine en dérivés de l'isospartéine s'interprète facilement dans l'une ou l'autre formule. Il y aurait dans la transformation du sulfate d'α-méthylspartéine fixation d'acide sulfurique sur la double liaison. Dans ces deux isomérisations, l'on passe d'un système non saturé à un système saturé. La chaîne pipéridique rompue par la décomposition de l'hydrate d'α-méthylspartéinium se referme mais en se transformant en une nouvelle chaîne fermée, de nature pyrrolidique. C'est le passage de la *N-méthylpipéridine* à la *diméthylpyrolidine. L'isospartéine apparaît donc comme dérivant de* la spartéine par la transformation d'une chaîne pipéridique en chaîne pyrrolidique :

CH
CH^2 — CH — $C^8H^{14}Az$
CH^2
CH^2
CH^2 — CH^2
Az

Spartéine

CH
CH^2 — CH — $C^8H^{14}Az$
CH^3 — CH
CH^2 — CH^2
Az

Isospartéine

L'isospartéine est, quelle que soit la formule proposée, une base bitertiaire saturée non méthylée à l'azote.

— Synthèse de l'acide dihydrocamphorique racémique. Note de MM. Bouvault et Locquin.

Les éthers α-alcoyladipiques sont cyclisés facilement par l'amidure de sodium et donnent naissance à des éthers β-cétoniques fondant 1 atome d'hydrogène substituable. Les nouveaux éthers cyclopentanone-carboniques deux fois substitués en α et α', traités à leur tour par l'alcool et l'éthylate de sodium à 140-150°, ouvrent leur chaîne et fournissent des éthers adipiques substitués en α et α'. Cette méthode générale a permis de préparer l'acide α-méthyl-α'-isopropyladipique. L'acide, ainsi obtenu, existe sous deux formes racémiques stéréoisomères en raison des 2 atomes de carbone asymétrique qu'il contient. Ainsi donc a été préparé par une race différente l'acide α-méthyl-α'-isopropyladipique de celle indiquée par M. Blanc. En outre, dans la préparation de cet acide, on a obtenu une cyclopentanone, l'α-méthyl-α'-isopropylcyclopentanone qui est identique à celle fournie par l'hydrogénation et l'oxydation successive de la phorone de l'acide camphorique.

— Sur l'innervation des muscles sterno-cléido-mastoïdien, cléido-mastoïdien et trapèze. Note de MM. Lesbre et Maignon.

— Action de la noix de kola fraîche sur le travail. Note de MM. J. Chevalier et Alquier.

Sous la seule influence de la noix fraîche de kola, le travail produit dans l'unité de temps par le cheval, fatigué ou non, augmente, mais ce surcroît de travail se produit aux dépens des réserves de l'organisme (1), (abaissement du poids vif et perte de poids plus élevée pendant le travail lors du régime à la kola). Cet aliment n'a aucune influence sur la diminution classique d'appétit des organismes fatigués chez lesquels l'apport alimentaire pris volontairement couvre rarement les dépenses nécessitées par le travail produit ; par contre, il augmente la tonicité intestinale. Les moteurs animés soumis au régime de la kola travaillent, en outre, d'une façon moins économique. Chez eux, l'accomplissement d'un travail déterminé s'accompagne d'une plus forte production de chaleur et d'une augmentation de l'évaporation d'eau cutanée et pulmonaire (accroissement de la quantité d'eaude boisson) ; par conséquent, l'énergie disponible de la ration alimentaire se transforme en travail mécanique utile dans une plus faible proportion, et, pour obtenir des résultats réellement utiles, la noix de kola fraîche ne doit être employée que sur les sujets ingérant une ration appropriée et proportionnée au travail qu'ils effectuent et seulement pendant les périodes courtes de travail forcé.

— Sur la biréfringence apparente des cils vibratiles. Note de M. Fred Vlès.

— Action de la choline sur la pression artérielle. Note de MM. A. Desgrez et J. Chevalier.

1° Injectée au chien, par voie intraveineuse, à la dose de 5 milligrammes par kilogramme, la choline produit un abaissement de la pression artérielle.

A cette modification, de courte durée, succède un abaissement plus faible, qui se maintient pendant quelques heures.

2° La choline se comporte comme un antagoniste de l'adrénaline. On peut, en effet, associer ces deux substances en quantités telles que leur effet propre se trouve neutralisé vis-à-vis de la pression artérielle.

La choline constitue, à notre connaissance, le premier exemple d'une substance physiologique, de constitution chimique définie, produisant un abaissement de la pression artérielle.

— Oursins hexamères. Note de M. Edouard de Ribaucourt.

— Sur la graisse des vins. Note de MM. E. Kayser et E. Manceau.

La graisse des vins est ordinairement une altération complexe, causée par le développement d'un certain nombre de germes, dont les uns, qui dominent dans le vin, ont pour rôle de permettre et de faciliter la multiplication des ferments spécifiques de la graisse, multiplication qui serait bien souvent impossible pour le ferment pur.

— Diminution de salure de l'eau de mer filtrée à travers du sable. Note de M. J. Thoulet.

— M. Francisco-José Duartre adresse un mémoire contenant le calcul de π avec 200 chiffres, par la formule de Machin.

Séance du 20 janvier. — Sur les principaux centres de tremblements de terre du sol de la France et sur le réseau des stations sismiques qu'il conviendrait d'établir. Note de M. G. Bigourdan.

— A propos d'une dent découverte par MM. Maurice de Rotschild et H. Narville. Note de M. Albert Gaudry.

Cette défense énigmatique, trouvée à Addis-Abcha, appartiendrait à un grand mammifère africain inconnu, existant encore ou récemment éteint ; ce mammifère serait étroitement allié aux proboscidiens.

— Variations morphologiques du bacille de la tuberculose de l'homme et des mammifères obtenues artificiellement. Note de M. L. Arloing.

Les formes géantes ramifiées et renflées du bacille de Koch ne sont pas particulières au bacille des oiseaux, ni l'apanage des vieilles cultures du bacille des mammifères. Elles peuvent se rencontrer dans des cultures de ces derniers régulièrement renouvelées sous l'influence de deux facteurs au moins, à savoir : l'élévation de la température de l'étuve et l'augmentation de la pression à 2 atmosphères, dans l'enceinte qui renferme les cultures.

Dans ces conditions, les bacilles des mammifères revêtent quelques-uns des aspects des bacilles aviaires et des bacilles des animaux à sang froid.

— M. Zeiller fait hommage à l'Académie d'un mémoire de M. Lantenais, intitulé : *Résultats de la mission géologique et isomère au Yunnan méridional* (septembre 1903, janvier 1904), auquel il a collaboré ainsi que MM. Courvillon, Maning et Laurent.

— Commissions chargées de juger les concours de l'année 1908 :

Mathématiques : *Grand prix des sciences mathématiques, prix Francœur-Poncelet.* — MM. Jordan, Poincaré, Emile Picard, Appell, Painlevé, Humbert, Maurice Lévy, Darboux, Boussinesq.

Mécanique : *Prix Monthion, Fourneyron.* — MM. Maurice Lévy, Boussinesq, Deprez, Léauté, Sébert, Vieille, Schlœsing, Haton de la Goupillière, Poincaré.

Navigation : *Prix extraordinaire Plumey.* — MM. Maurice Lévy, Bouquet de la Grye, Grandidier, Boussinesq, Deprez, Léauté, Bassot, Guyou, Sébert, Hatt, Bertin, Vieille.

Astronomie : *Prix Guzmann, Lalande, Valz, Damoiseau, Janssen.* — MM. Wolf, Radau, Deslandres, Bigourdan, Darboux, Lippmann, Poincaré.

Géographie : *Prix Gay, Tchihatchef, Binoux, Delalande, Guérineau.* — MM. Bouquet de la Grye, Grandidier, Bassot, Guyou, Hatt, Bertin, van Tieghem, Perrier, de Lapparent.

Physique : *Prix Hébert, Hughes.* — MM. Mascart, Lippmann, Becquerel, Violle, Amagat, Gernez, Maurice Lévy, Poincaré, Cailletet.

Chimie : *Prix Jecker, Cahours, Monthyon (arts insalubres) Berthelot.* — MM. Troost, Gautier, Ditte, Lemoine, Haller, Le Chatelier, Schlœsing, Carnot, Maquenne

Minéralogie et Géologie : *Prix Fontannes, Bordin (sciences physiques).* — MM. Gaudry, Michel Lévy, Lacroix, Barrois, Douville, Wallerant, Perrier, Zeiller, de Lapparent.

Botanique : *Prix Desmazières, Montagne, de Coincy.* — MM. van Tieghem, Bornet, Guignard, Bonnier, Prilleux, Zeiller, Perrier, Chatin, Giard.

— Sir Archibal Geikie, président de la Société géologique de Londres, adresse ses remerciements à l'Académie pour l'adresse présentée à la Société à l'occasion de son centenaire, à la célébration duquel a assisté M. Charles Barrois. Il fait hommage à l'Académie d'une *Histoire de la Société géologique*, écrite par sir Horace B. Woordward F. R. S.

— M. le ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts invite l'Académie à désigner un de ses membres pour faire partie de la deuxième section de la Commission technique de la Caisse des recherches scientifiques en remplacement de M. Janssen, décédé.

M. Maurice Lévy, doyen de la section de mécanique, est désigné par l'Académie.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance, les ouvrages suivants :

1° *Internationale Assoziation der Akademien*, 29 mai, bis 2 juin 1907 ; Dritte Versammlung in Wien ;

2° *Essai d'une description géologique de la Tunisie*, par Philippe Thomas ;

3° *Système silurien du centre de la Bohême*, par Joachim Barrande, 1re partie. *Recherches paléontologiques*, continuation éditée par le Musée bohême, volume IV. *Gastéropode*, par le Dr Jaroslaw Perner.

— Sur un système différentiel du second degré. Note de M. L. Schlesinger.

— Sur les solutions périodiques de certaines équations différentielles. Note de M. Ernest Esclangon.

— Essais méthodiques d'un aéroplane cellulaire. Note de M. H. Farman.

— Sur le rendement des hélices de propulsion dans l'air. Note de M. Louis Bréguet.

— Etude du radioplomb. Note de M. B. 'Szilard.

Le radioplomb est une substance dont on a pu isoler les radiums D, E et F. Le but de cette note a été d'étudier la manière dont ces éléments se séparent lorsqu'on soumet le radioplomb à certaines réactions chimiques. Les conclusions sont qu'il est très facile de concentrer le polonium (radium F) et que la même opération était beaucoup plus difficile, sinon impossible pour le radium. Pour effectuer la séparation des radiums E et F, il est, dans certains cas, suffisant de mêler aux solutions une matière en suspension.

— Sur un cas exceptionnel du phénomène de Zeeman. Note de M. A. Dufour.

D'après cette note, il existe au moins une source lumineuse donnant un spectre qu'on attribue à un *composé* et non à un corps simple, et qui, placée dans un champ magnétique, émet des vibrations circulaires dont le son s'accorde avec l'hypothèse de l'existence d'électrons positifs.

— Méthode calorimétrique appliquée à l'étude des réactions lentes. Note de M. Jacques Duclaux.

— Sur la synthèse de l ammoniaque. Note de M. Woltereck.

L'auteur rappelle à propos d'une note de MM. Léon Brunel et Paul Woog qu'il a obtenu de l'ammoniaque en faisant passer un courant d'un mélange de 1 vol. d'azote et 3 vol. d'hydrogène sur du fer réduit réparti en minces couches sur des fibres d'amiante et chauffé vers 550°. En remplaçant le fer par du sesquioxyde, les rendements sont meilleurs mais la réaction s'arrête au bout de quelque temps. En remplaçant l'azote par de l'air, la réaction est continue et l'introduction de vapeur d'eau améliore les résultats ; l'hydrogène peut être remplacé par du gaz de houille débarrassé des produits azotés. Des essais ont été faits avec le coke et le charbon de bois en remplacement du fer ils ont donné de bons résultats, mais avec la tourbe les résultats ont été encore meilleurs. Quoi qu'il en soit, de petites quantités d'ammoniaque prennent naissance dans les oxydations en présence de la vapeur d'eau si la température ne dépasse pas 700°.

— Sur le pouvoir catalyseur de la silice et de l'alumine. Note de M. Senderens.

La silice obtenue par précipitation du silicate de sodium bien lavée, séchée, puis déshydratée par calcination modérée est un catalyseur des alcools qui donne exclusivement des carbures Elle déshydrate l'alcool éthylique à la température de 280° C.

L'alumine présente au point de vue de la catalyse des alcools des particularités semblables à celles de la silice.

— Sur quelques composés du terbium et du dysprosium. Note de MM. Urbain et G. Jantsch.

Le peroxyde de terbium, qui prend naissance par la calcination des sels de terbium dont l'acide peut être éliminé par la chaleur, répond exactement à la formule Tb^4O^7, si l'on a eu soin de ne pas trop élever la température Le nitrate résultant de la dissolution du peroxyde dans l'acide nitrique à chaud a pour formule $Tb(AzO^3)^3$, $6H^2O$. Le chlorure cristallise aussi avec 6 molécules d'eau et s'obtient par dissolution de Tb^4O^7 dans HCl à chaud. Le sulfate déjà décrit cristallise avec 8 molécules d'eau.

Le dysprosium ne forme pas de peroxyde Son oxyde Dy^2O^3 ne change pas de poids quand on le chauffe dans une atmosphère oxydante ou dans une atmosphère réductrice. Le nitrate cristallise avec 5 molécules d'eau, il en est de même du chlorure alors que le sulfate contient 8 molécules d'eau. Ces deux composés du dysprosium ont la plupart des propriétés des dérivés correspondants du terbium.

— Sur les chaleurs de dissolution des métaux alcalins et sur les chaleurs de formation de leurs protoxydes. Note de M. Rengade.

— Dosage du sulfure de carbone dans les benzols. Note de M. Isidore Bay.

Ce procédé de dosage consiste à précipiter le sulfure de carbone à l'état de *phénylsulfocarbazinate de phénylhydrazine*.

— Transformation des oxyacides α en aldéhydes par ébullition de la solution aqueuse de leurs sels mercuriques ; application à la préparation de l'arabinite gauche au moyen du gluconate mercurique. Note de M. Marcel Guerbet.

Le lactate mercurique se décompose en lactate mercureux, acide lactique aldéhyde et anhydride carbonique. Cette réaction est commune à tous les acides ayant un oxhydryle en position α. Elle réussit avec l'acide tartrique en donnant du glyoxal et avec l'acide gluconique en donnant de l'arabinose gauche.

— Divers cas de production simultanée du diméthylanthracène 1 : 6 et 2 : 7. Note de M. James Lavaux.

La formation simultanée des deux diméthylanthracènes 1 : 6 et 1 : 7 qu'il est très difficile de séparer car ils forment un mélange eutectique à point de fusion à peu près constant, a lieu dans un grand nombre de cas qui sont :

I.	Action de CH^2Cl^2 sur le toluène en présence de $AlCl^3$ . . .	(Friedel et Crafts).
II.	» de $CHCl^3$ » » » » . . .	(Elbs et Wittich).
III.	» de $C^2H^2Br^4$ » » » » . . .	(Amchütz).
IV.	» de $AlCl^3$ sur le toluène	(Immenhoff et Amchütz).
V.	» de $C^6H^5 - CH^2Cl$ sur le toluène en présence de $AlCl^3$.	(Friedel et Crafts).
VI.	» de $AlCl^3$ sur le chlorure de xylyle	(Friedel et Crafts).
VII.	» de diméthylanthracène du goudron de houille . . .	(Lincke et Waschendorff).

— Synthèses au moyen des adipates de méthyle et d'éthyle. Note de MM. Bouveault et Locquin.

L'amidure de sodium transforme l'adipate de méthyle en cyclopentanonecarbonate de méthyle sodé qui, traité à froid par l'iodure de méthyle, donne l'éther méthylique. A chaud il y a production d'α-méthyladipate de méthyle dont la cyclisation par l'ammoniaque fournit le γ-méthylcyclopentanone carbonate de méthyle L'isopropylisation fournit le γ-méthyl-α-isopropylcarbonate d'éthyle que la potasse décompose en méthylisopropylcyclopentanone.

L'éther γ-méthyl α-isopropylcyclopentanone carbonate d'éthyle fournit, sous l'influence de la chaleur en vase clos à 150°, en présence d'alcoolate de sodium, l'α-méthyl α'-isopropyladipate d'éthyle.

L'α-isopropylcyclopentanone carbonate d'éthyle, difficile à obtenir pur, fournit par saponification par la potasse alcoolique de l'α-isopropylcyclopentanone et surtout l'acide α-isopropyladipique.

L'α-isopropylcyclopentanone possède une odeur de camphre. L'éther éthylique de l'acide α-isopropyladipique donne par cyclisation le γ-isopropylcyclopentanone carbonate d'éthyle qui, par méthylisation, fournit l'α-méthyl-γ-isopropylcyclopentanone carbonate d'éthyle.

— Action de l'acide hypoiodeux naissant (iode et carbonate de sodium) sur quelques acides de formule générale $R - CH = CH - CH^2 - CO^2H$ (R étant C^6H^5 plus ou moins substitué). Note de M. Bougault.

Les acides éthyléniques ayant leur double liaison en βγ ou γδ donnent très facilement et intégralement des lactones iodées sous l'influence de l'acide hypoiodeux. La présence d'un excès de carbonate alcalin diminue la quantité de lactone iodée formée qui devient nulle quand il y a une proportion considérable de sel alcalin.

L'acide phénylisocrotonique $C^6H^5 - CH = CH - CH^2\ CO^2H$ soumis à l'action de l'iode en solution aqueuse très diluée et en présence d'un très grand excès de carbonate de sodium, donne naissance à l'acide benzoylacrylique. L'acide p-méthoxyphénylisocrotonique fournit dans les mêmes conditions l'acide p-méthoxybenzoylacrylique.

— Sur quelques sels minéraux qui peuvent jouer le rôle de peroxydases. Note de M. J. Wolff.

— Sur un type nouveau d'Annélide polychète. Note de M. Ch. Gravier.

— Sur une piroplasmose bacilliforme observée sur les bovins des environs d'Alger. Note de MM. Soulié et Roig.

— Oculoréaction et non accoutumance à la tuberculine. Note de M. Vallée.

Séance du 27 janvier. — M. le Secrétaire perpétuel présente le tome VI des observations faites au cercle méridien en 1906 à l'Observatoire d'Abbadia, publiées par l'abbé Verschoffel.

— Sur les spectres d'émission des fluorines. Note de M. Henri Becquerel.

Les particularités signalées récemment par M. Dufour dans une note sur la manifestation du phénomène de Zeeman, avec le spectre du fluorure de calcium, semblent dues à la présence de terres rares dans la source incandescente.

— Sur un fragment inconnu jusqu'à ce jour de l'*opus tertium* de Roger *Bacon*. Note de M. P. Duhem.

— L'histoire géologique et la phylogénie des anthracothéridées. Note de M. Déperet.

Physiologie : *Prix Monthyon, Philipeaux, Lallemand, Martin-Damourette, Pourat.* — MM. Chauveau, Bouchard, d'Arsonval, Roux, Giard, Laveran, Dastre.

Cette commission est également chargée de présenter une question de prix Pourat pour l'année 1911.

Prix Monthyon (statistique). — MM. de Freycinet, Haton de la Goupillière, Carnot, Rouché, Alfred Picard, le prince Roland Bonaparte, Tannery.

Médaille Arago, Médaille Lavoisier, Médaille Berthelot. — MM. Becquerel, Bouchard, Darboux, de Lapparent.

Prix Trémont, Gegner, Lannelongue. — MM. Becquerel, Bouchard, Darboux, de Lapparent, Maurice Lévy, Bornet.

Prix Wilde. — MM. Maurice Lévy, Darboux, Troost, Mascart, Poincaré, Emile Picard, de Lapparent.

Prix Victor Raulin. — MM. Gaudry, Michel Lévy, de Lapparent, Lacroix, Barrois, Douvillé, Wallerant.

Prix Saintour. — MM. Darboux, Poincaré, de Lapparent, Giard, Zeiller, Lacroix, Douvillé.

— M. le Ministre de l'Instruction publique invite l'Académie à lui présenter une liste de deux candidats, à la chaire de chimie minérale, vacante au Collège de France par suite de la démission de M. H. Le Chatelier.

— M. le Ministre de l'Instruction publique invite l'Académie à lui présenter une liste de deux candidats à la chaire de biologie générale du Collège de France.

— Sur une classe de surfaces. Note de M. Tzitzeica.

— M. de Lapparent fait hommage à l'Académie de la quatrième édition de son cours de minéralogie.

— M. A. Lacroix fait hommage à l'Académie d'une brochure in-8° avec 14 planches, intitulée : *The*

eruptions of Vesuvius in april 1606. *Smithsonian Report for* 1906. *Washington* 1907. C'est la traduction d'articles qu'il a publiés, en octobre et novembre 1906, dans la *Revue générale des sciences.*

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la formation d'une liste de trois candidats pour la chaire de métallurgie et travail des métaux, vacante au Conservatoire national des arts et métiers par le décès de M. Le Verrier. La liste présentée à M. le Ministre du commerce comprendra :

En première ligne : M. Léon Guillet, 44 voix. — En deuxième ligne : M. Mesnager, 39 voix. — En troisième ligne : M. Hollard, 36 voix.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination de commissions de prix chargées de juger les concours de l'année 1908.

Le dépouillement du scrutin donne les résultats suivants :

Zoologie : *Prix Savigny, Thore.* — MM. Ranvier, Perrier, Chatin, Giard, Delage, Bouvier, Grandidier, Lannelongue, le prince Roland Bonaparte.

Médecine et Chirurgie : *Prix Montyon, Barbier, Bréant, Godard, du Baron Larrey, Bellion, Mège, Serres.* — MM. Bouchard, Guyon, d'Arsonval, Lannelongue, Laveran, Dastre, Chauveau, Perrier, Roux, Giard, Labbé.

— Sur l'équation $\frac{d^2z}{dx^2} - \frac{dz}{dy} = 0$. Note de M. Eugenio Lévi.

— Sur la théorie des corps minces. Note de MM. Eugène et François Cosserat.

— Sur la définition de l'aire d'une position de surface courbe. Note de M. E. Cartan.

— Action des rayons X sur la plaque photographique. Note de M. Chanoz.

— Mobilité anormale des ions de quelques terres rares. Note de M. Jules Roux.

La mobilité des ions de La, Yt, Ce, Sm est bien plus grandes que celles des ions mono et divalents, ainsi que des ions trivalents négatifs sauf pour l'ion Sm dont la mobilité est de l'ordre de grandeur de celle des ions monovalents. Ceci est très important, car l'on sait que les terres rares sont très difficiles à séparer et, l'on conçoit, d'après cette grande différence de mobilité, la possibilité de faire cette séparation, soit par diffusion, soit par électrolyse.

— Sur la radioactivité des eaux de Plombières. Note de M. André Brochet.

Ce que l'on peut déduire de cette note, c'est qu'il n'y a aucune relation entre la radioactivité des eaux et leur température.

— Dissociation par l'eau des chlorures doubles de dimercurammonium et d'ammonium. Note de M. Gaudechon.

Les composés $AzHg^2ClAzH^4Cl$ et $AzHg^2Cl\,3AzH^4Cl$ en présence de l'eau à la température ordinaire se comportent comme de véritables sels doubles. En présence de l'eau à l'ébullition, le radical $AzHg^2Cl$ tend à se disloquer en donnant ses composés générateurs AzH^3, $HgCl^2$ et HgO.

— Etablissement de la formule de constitution de la fénone. Note de M. Bouveault et Levallois.

Semmler a montré que l'amidure de sodium se fixe sur la fénone dissoute dans le benzène en donnant un dérivé iodé que l'eau décompose en soude et une amide nouvelle qu'il a appelée la déshydrofencholèneamide :

$$C^9H^{16}CO + AzH^2Na = C^9H^{16}C\begin{cases}ONa\\AzH^2\end{cases};\quad C^9H^{16}C\begin{cases}ONa\\AzH^2\end{cases} + H^2O = NaOH + C^9H^{17} - CO - AzH^2$$

La fenone est une acétone saturée se rattachant à un carbure $C^{10}H^{18}$, par conséquent bicyclique. La nouvelle amide est donc l'amide d'un acide $C^9H^{17}COOH$ également saturé qui ne peut être que monocyclique. La fixation d'ammoniaque a donc rompu l'une des deux chaînes de la molécule. L'amide traitée par la brome et la soude (méthode d'Hofmann) ne donne pas l'amine, mais l'urée qui en dérive, la diapofénylurée :

$$CO\begin{cases}AzH - C^9H^{17}\\AzH - C^9H^{17}\end{cases}$$

Cette urée chauffée avec SO^4H^2 à 50 % bouillant donne un carbure, l'apofénène liquide à odeur terpénique, bouillant à 143° sous la pression ordinaire $d^4 = 0,812$, $\alpha_D = 62°$ et donnant avec HCl en solution chlorhydrique, un chlorhydrate bouillant à 65° sous 8 millimètres $d^4_{18} = 0,9275$. Cet arrachement d'ammoniaque indique que vraisemblement AzH^2 était fixé à un carbone tertiaire.

L'apofenène oxydé à froid par le permanganate donne un acide cétonique $C^9H^{16}O^3$ que le brome et la soude transforment en bromoforme et acide cébonique identique à l'acide β-isopropylglutarique.

L'acide cétonique contient donc le groupe $COCH^3$:

$$\begin{array}{c}CH^3 - CO - CH^2 - CH - CH^2CO^2H\\ |\\ CH\\ \diagup\diagdown\\ CH^3\ CH^3\end{array}$$

La formule de l'apofenène se déduit facilement de cette dernière :

```
  CH³ CH³                          CH³ CH³
    \ /                              \ /
    CH                               CH
    |                                |
    CH                               CH
    |                                |
CH² —/\— CH²                  CH² —/\— CH²
    |  |          + O² =           |  |
CH —====— C — CH³            CO²H —    — CO — CH³
```

L'aminoapofénane répond alors à la formule :

```
  CH³ CH³                                               CH³ CH³
    \ /                                                   \ /
    CH                                                    CH
    |                                                     |
    CH              d'où pour la dihydrofenchenamide      CH
    |               de Semmler :                          |
CH² —/\— CH²                                        CH² —/\— CH²
    |  |   /AzH²                                        |  |   /CO — AzH²
CH² ———— C                                          CH² ———— C
           \CH³                                                \CH³
```

Cette formule est précisément celle que Semmler a donnée à ce corps et qu'il a déduite de ses formules de la fenone, les deux formules :

```
                                                     CH³
  CH³ CH³                                            |
    \ /                                              C
     C\                                              |
     |  \                                  CH² —/ | \— CO
     CH   \                     et              | CH² |    /CH³
     |      \                              CH² —\ | /— C
CH² — /\      CO                                  |        \CH³
     |  |    /                                    CH
CH² ———— C — CH³
```

sont, en effet, identiques. Donc la formule de Wallach doit être définitivement éliminée.

— Sur l'essence de Magnolia Kobus D. C. Note de MM. Charabot et Laloue.

L'essence de magnolia kobus renferme notamment du citral et de l'anéthol.

— Sur le volcan du Sirona (antiatlas marocain). Note de M. Louis Gentil.

— Recherches sur la pulpe dite farine de Netté. Note de MM. A. Goris et L. Crété.

La farine de netté (nété ou néré), produite par le fruit de Parkia biglobosa Benth. (Légumineuses, Mimosées Parkiées), ne contient pas d'amidon, elle est très appréciée des indigènes de l'Afrique tropicale. Elle a une véritable valeur alimentaire, elle contient des matières azotées, des phosphates et une proportion de saccharose supérieure à celle contenue dans le sucre de canne, enfin elle contient des matières grasses.

— Sur le rôle érythrolytique de la rate chez les Poissons. Note de M. Richard Blumenthal.

— Modifications du sang provoquées par l'injection d'atropine ou de peptone par le canal cholédoque. Note de MM. Doyon et Gautier.

L'atropine et la peptone injectées par le canal cholédoque déterminent l'incoagulabilité du sang et la baisse de la pression artérielle et la narcose.

— Piroplasmose bacilliforme bovine observée dans les environs d'Alger. Note de MM. Soulié et Roig.

— Essai sur la greffe des tissus articulaires. Note de M. Henri Judet.

Que sont les *urnes* des séponches ? Note de M. Kunstler.

— Sur le *Bacillus Endothrix*, nouvelle bactérie parasite du cheveu. Note de M. Fernand Gueguen.

— Sur une Laboulbeniacée n. g. n. sp. *Trenomyces* histophtorus endoparasite des Pous (Menopon-pallidum Nitzsch et Geniocotes abdominalis P) de la poule domestique.

— Sur la découverte d'un lambeau de Lias moyen dans le bassin de la Seybouse (Algérie). Note de M. J. Dareste de la Chavanne.

— Sur un néotype de Pinus (Pseudostrobus) Defrancei *Ad. Brong* du Lutétien du Trocadéro (Paris). Note de M. Paul Combes, fils.

— Caractéristiques de la trace foliaire dans les genres Gyropteris et Tubicaulis. Note de M. Paul Bertrand.

— M. Guilbaud adresse une *notice sommaire sur un aéroplane.*

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 6 novembre 1907.

Rectification au procès-verbal du 2 octobre 1907 :

Page 5, ligne 2. Au lieu de : enlevage blanc sur violet et sur bleu, mettre : réserve blanche sous violet et sous bleu d'alizarine.

1. *Perfectionnement dans l'impression par frôlage. — Effets nouveaux sur tissus lisses ou lainés.* Pli cacheté N° 1698, du 15 janvier 1907. — La nouvelle disposition imaginée par MM. Luc. Baumann et Thesmar, consiste à empêcher le glissement de la pièce par l'emploi de rouleaux de bois garnis d'une spirale serrée de fer blanc perforé et offrant une surface très rugueuse, provoquant une adhérence complète en même temps qu'ils exercent sur le tissu une traction suffisante pour éviter l'emploi d'un rouleau écraseur.

Un croquis accompagne ce pli, ainsi qu'une série d'échantillons.

Le pli est renvoyé à l'examen de M. Henri Schmid.

2. *Blancs salis dans l'impression des tissus de soie. — Moyen de les rétablir.* Pli cacheté N° 926, du 30 octobre 1896. — L'auteur, M. Jeanmaire, nous adresse la lettre suivante :

« Monsieur le secrétaire du Comité de chimie,

« Désirant retirer le pli cacheté N° 926, traitant de l'amélioration des blancs sur soie imprimée, je vous serais fort obligé de bien vouloir faire le nécessaire à cet effet.

« En attendant, veuillez agréer, monsieur le secrétaire, avec mes remerciements anticipés, l'assurance de mes sentiments distingués.

« Mulhouse, le 29 octobre 1907.

« P. JEANMAIRE. »

En conséquence, le pli sera tenu à la disposition de M. Jeanmaire.

3. *Blanchiment du coton en quelques minutes à 200°.* Pli cacheté N° 942, J.-J. Romann, du 19 décembre 1897. L'auteur donne deux lessives : l'une avec l'eau pure, l'autre avec de la soude à 2° Bé. Durée de chaque lessive : quelques minutes.

Ce pli, comme celui auquel il fait suite, est renvoyé à l'examen de M. Louis Zundel.

4. *Réserves de couleurs azoïques sous noir d'aniline.* Pli cacheté N° 962, du 16 mars 1897. — M. Pluzanski plaque le tissu en β-naphtolate, imprime un diazo additionné d'un acétate (Pb, Ca, Zn, etc.), en précipite l'oxyde sur la fibre, par exemple à l'état de carbonate par un passage alcalin en carbonate de sodium. — Foularde en noir aniline et finit comme d'ordinaire.

Dans cet article, le blanc est réservé par le carbonate de chaux, le jaune, à chromer, par le carbonate de plomb, pour les autres réserves colorées on imprime des couleurs à l'albumine, composées d'oxyde de zinc et de colorants basiques.

On peut localement détruire l'action de ces réserves, par l'impression d'une couleur acide.

L'examen de ce pli est confié à M. Henri Schmid.

5. *Avivage du rouge d'alizarine dans l'eau à 200°.* Pli cacheté N° 985, du 24 juin 1897. — L'auteur, M. J.-J. Romann, constate que l'avivage du rouge se fait mieux à 200° dans l'eau que dans la vapeur à 2 atmosphères de pression.

M. Fél. Binder est chargé de l'examen de ce pli.

6. *Blanchiment du lin à 200°.* Pli cacheté N° 986, du 24 juin 1897. — M. J.-J. Romann opère avec de la soude caustique à 1° Bé pendant 10 minutes.

M. Zundel est chargé de l'examen de ce pli.

7. *Réserve blanche ou colorée sous noir d'aniline et rouge de paranitraniline*, par M. J. Kœnigsberg. Pli cacheté N° 973, du 3 mai 1897. — Le blanc se compose essentiellement de sulfites de potasse et de soude, de citrate d'ammoniaque et de sel d'étain. On imprime le blanc et sur cette impression on imprime le noir d'aniline que l'on fixe par un passage au Mather-Platt. — On foularde en β-naphtol et passe en diazo.

MM. Alph. Brand et Demant sont chargés de l'examen de ce pli.

8. *Conversions par impression de la phénylhydrazine sur des dérivés diazotés de la paramidobenzaldéhyde copulés avec des acides naphtolsulfoniques.* Pli cacheté N° 954, du 1er mars 1897, de M. Jules Brandt. — Exemple de cette fabrication :

Impression de paramidobenzaldéhyde diazotée sur plaqué en β-naphtolate de soude.

La fixation faite, on obtient un orangé que l'on surimprime avec du chlorhydrate de phénylhydrazine. On produit ainsi une conversion puce, que l'on développe par un passage à 50° dans un appareil d'oxydation continu. Un bain de cuivre fait virer l'orangé au cachou vif.

M. R. Federmann est chargé de l'examen de ce pli.

9 et 10. *Noir d'aniline inverdissable. Procédé de M. Jeanmaire* (Pli cacheté N° 925, du 29 octobre 1896.) *Procédé de M. Oswald* (Pli cacheté N° 955, du 2 mars 1897). — M. Henri Grosheintz présente son rapport sur ces deux plis, dont il propose l'impression au Bulletin.

Le Comité approuve ces conclusions et vote l'impression du rapport à la suite des plis de MM. Jeanmaire et Oswald.

11. *Encre à marquer les tissus.* Concours au prix N° 39. — Le produit porte le nom de « Haberoline ». M. Trautmann est chargé de l'examen de cette demande.

12. Le Comité, sur la proposition de MM. Nœlting et Jaquet, demande l'adjonction de MM. Martin Battegay et René Federmann.

Séance du 4 décembre 1907.

1. *Teinture de la laine.* — Action de différents corps susceptibles, par vaporisage, d'augmenter les capacités tinctoriales de cette fibre. M. Pokorny a déposé sur ce sujet les cinq plis suivants :

Résumé. — Pli N° 1607, du 19 février 1906. — La laine, chlorée et blanchie par le procédé habituel, donne des nuances plus foncées en teinture lorsqu'elle a subi l'action d'un vaporisage.

Quand on n'a donné à la laine qu'un dégraissage au savon, la différence est moins sensible.

En s'appuyant sur ces données, on peut produire dans le même bain de teinture des effets de camaïeu.

Pli N° 1612, du 26 février 1906. — La laine chlorée-bisulfitée et vaporisée trois minutes, rend beaucoup plus claire en teinture que la laine chlorée-bisulfatée non vaporisée.

L'action d'un vaporisage de trois minutes donne un effet qui n'est pas dépassé par celle d'un vaporisage d'une demi-heure en doublier humide.

Pli N°s 1615 et 1615 *bis*, du 7 mars 1906. — L'auteur présente dans ce pli un résumé complet des plis précédents, puis il relate ses expériences :

1° Action du bisulfite de soude, du sulfite de potasse et de l'hydrosulfite *C*. Ces corps augmentent le pouvoir tinctorial de la laine après un vaporisage de trois minutes.

Applications. — Production d'unis sur flanelle offrant une face plus foncée que l'autre et d'autres articles, par exemple : Blanc enlevage à l'hydrosulfite sur camaïeux teints, pour le bleu en bleu éthyl de Cassella. Article soubassement, impression formant camaïeu avec le fond.

2° Action du protochlorure d'étain et du chlorhydrate d'hydroxylamine. Ce dernier corps agit très vigoureusement, sans affaiblir le tissu.

3° Action des carbonate et bicarbonate de soude. Ces corps n'agissent pas aussi énergiquement que l'hydrosulfite *C*.

4° Action des acétate et phosphate de soude, sulfocyanate de potassium, sel ammoniac. Ce dernier donne un effet moins marqué.

Le chlorate de soude, le persulfate d'ammoniaque, le chlorhydrate d'aniline donnent également des résultats pratiques.

Pli N° 1616, du 10 mars 1906. — Essais comparatifs de l'action des corps alcalins et réducteurs et des corps à la fois alcalins et réducteurs.

L'auteur constate que les deux actions s'ajoutent, il s'arrête au mélange de carbonate de soude et d'hydrosulfite *C*, comme donnant l'effet maximum.

Le nitrite de soude, essayé ultérieurement, a produit également un effet sensible.

P.-S. — Dans la teinture en colorant acide, l'hydrosulfite *C* donne un ton foncé, le phénomène inverse se produit dans la teinture en colorant basique.

Dans la teinture en colorant acide, l'hydrosulfite seul donne un ton plus foncé que le carbonate de soude seul, on observe l'inverse dans la teinture en colorant basique.

Dans les deux cas, le mélange de carbonate de soude et d'hydrosulfite se montre supérieur.

Pli N° 1623, du 3 avril 1906. — La laine savonnée et bisulfitée à froid ou à chaud, et non chlorée, se teint aussi bien en couleurs basiques que le tissu chloré (échantillons à l'appui).

Pour la teinture en couleurs acides, le meilleur résultat est fourni par le tissu auquel on a donné savonnage et chlorage sans bisulfite aucun.

Le traitement ordinaire de la laine comprenant : savonnage, chlorage et bisulfitage donne le meilleur résultat dans la teinture en colorants basiques.

Ces plis sont renvoyés à l'examen de MM. Albert Scheurer et Nœlting.

2. *Rouge d'Andrinople. Son avivage dans l'eau à 200°.* — Pli cacheté N° 985, déposé par M. J.-J. Romann, le 24 juin 1897. — M. Binder présente son rapport sur cette question. Il relève l'antériorité du pli cacheté de M. Albert Scheurer, en date du 6 mai 1882 et concernant l'avivage du rouge d'Andrinople dans l'eau pure à la température de 120°. M. Binder relate ses propres expériences sur la question et qui portent sur l'avivage du rouge à des températures supérieures. L'intérêt que présente cette communication engage le Comité à voter l'impression de ce rapport et le dépôt du pli aux archives.

3. *Mordants. Déshydratation des mordants d'alumine, de fer et de chrome.* — M. Félix Binder constate que les mordants déshydratés refusent à peu près complètement la teinture. — Le Comité vote l'impression de cette note au *Bulletin.*

4. *Impressions frôlées. Effets nouveaux.* — Pli cacheté N° 1698, du 15 janvier 1907, de MM. Baumann et Thesmar. — Le rapporteur, M. H. Schmid, conclut à la publication de ce pli suivi de son rapport. — Adopté.

5. *Réserves sous noir d'aniline. Réserves d'oxyazoïques.* — Pli cacheté N° 962, du 16 mars 1897, de M. Pluzanski. — M. Henri Schmid donne lecture de son rapport qui conclut à son impression au *Bulletin* à la suite du texte du pli cacheté. — Le Comité approuve ces conclusions.

6. *Anthraquinone.* — Sa réduction en anthranol par l'hydrosulfite.

Le secrétaire a reçu de M. Grandmougin une lettre, dont il donne lecture au Comité. En voici le texte, dont l'insertion au procès-verbal est votée.

« Zurich, le 24 novembre 1907.

« Monsieur le Secrétaire de la Société industrielle de Mulhouse,
« Mulhouse.

« Monsieur,

« Dans le *Bulletin* d'août qui vient de me parvenir, il est question, à la page 385, de la réduction de « l'anthraquinone en oxanthranol par l'hydrosulfite de soude.

« Ainsi que vous voudrez bien vous en convaincre par le tirage à part que je vous fais parvenir par « le même courrier, j'ai fait cette observation avant M. Planoswky (*Berichte*, **1906**, p. 3563).

« Je vous prierai de vouloir bien transmettre cette note au Comité de Chimie à titre documentaire.

« Veuillez agréer, Monsieur, avec mes remerciements anticipés, mes salutations bien distinguées.

« Grandmougin. »

7 et 8. *Merceologia tecnica* et *Caoutchouc et Gutta-percha*. — M. G. Forel a examiné les ouvrages de MM. P. Alessandri et L. Settimj. Le rapporteur est d'avis que ces deux ouvrages, dont le premier est un résumé succinct de la fabrication du caoutchouc, tel qu'on peut le trouver dans d'autres ouvrages existants, et l'autre une description sommaire des principales matières naturelles ou fabriquées s'employant dans l'industrie, il n'y a pas lieu d'en présenter une analyse aux membres du Comité.

9. *Bibliographie industrielle*. — M. J. Garçon fait don de son ouvrage *Bibliographie industrielle* et donne des détails sur la publication de son répertoire général des applications de la chimie. Remerciements du Comité.

10. *Technolexique de la Société des ingénieurs allemands*. — Une circulaire annonce la suspension de cette entreprise.

11. *Renouvellement du bureau*.— Les membres sortants sont réélus à l'unanimité : M. Albert Scheurer, secrétaire, MM. Emilio Nœlting et Ferd. Oswald, secrétaires-adjoints.

CORRESPONDANCE

M. E. Crumière, ayant été cité dans l'article de M. Fr. Beltzer (*Moniteur Scientifique*, janvier **1908**), nous demande de publier les paasages suivants de la lettre qu'il nous adresse :

1° Le procédé E. Crumière, dont il a été question page 7, dans le *Moniteur Scientifique* de janvier (brevet français, 3 septembre **1906**) « Préparation d'une matière plastique solide par séchage avant coagulation », ne comprend, en aucune façon, l'emploi de « Viscose », mais une dissolution de cellulose dans de la liqueur cupro-ammoniacale.

2° Le prix de revient de 12 francs, pour la soie artificielle cupro-ammonique, donné, page 22, dans le *Moniteur Scientifique* de janvier, ne doit être, en aucune façon, généralisé, car il y a certains procédés qui permettent d'obtenir de la soie artificielle, au moyen de dissolution de cellulose dans la liqueur cupro-ammoniacale, à un prix de revient bien inférieur à 8 francs le kilogramme (Procédé breveté E. Crumière, en fonction dans les usines de Flaviac (Ardèche).

ERRATUM

Lire dans l'Académie des Sciences, p. 135, numéro de Février 1908. Note de M. Tanret : les feuilles de noyer donnent 3 grammes au kilogramme, au lieu de : 43 grammes au kilogramme.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

CINQUANTE-DEUXIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXII[e] — I[re] PARTIE

Livraison 796 AVRIL **Année 1908**

SUR LES PROPRIÉTÉS DE LA RÉSINE DES DIFFÉRENTS CONIFÈRES ET SUR LE MODE DE TRAITEMENT DE LA GEMME DU PIN MARITIME, SYLVIQUE ET AUTRES PINS

Par **M. W. Schkateloff.**

Professeur à l'Institut agronomique et forestier, à Nouvelle-Alexandrie (Russie).

Observations générales.

M'occupant des intérêts de l'industrie de la colophane et de l'essence de térébenthine en vue du développement de cette importante industrie en Russie, où l'on obtient (dans la partie septentrionale de ce pays) des produits résineux, j'ai commencé, dès 1885, à étudier la composition de la résine de pin sylvestre (pinus sylvestris) et à faire l'historique de cette question. Tout d'abord, je fus étonné du grand nombre de contradictions des publications. Chaque auteur, qui étudiait la résine d'une origine quelconque, trouvait toujours qu'il découvrait *une nouvelle substance acide*, qu'il dénommait du nom d'origine primitive : par exemple Unverdorben, Rose, Siewert, Liebermann et Haller (1) décrivaient l'acide *sylvique* ; Maly, Baup, Flückiger, Kelbe et Mach (2), l'acide abiétique ; Laurent, Duvernoy, Cailliot, Vesterberg, etc. (3), l'acide pimarique, selon la source des matières premières : colophane, galipot, gemme, etc , provenant du pin sylvestre, du sapin, du pin maritime, etc.

Les propriétés de l'acide que j'ai obtenu du pin sylvestre par des procédés variés sont *tout à fait* semblables à celle des *trois principaux acides* résiniques ou colophaniques, décrits par les auteurs ci-dessus.

Ces faits m'avaient donné l'idée de supposer que, peut-être, dans toutes les résines ordinaires se trouve le même acide en modifications isomériques.

Au point de vue de cette hypothèse, j'ai commencé à étudier et à recueillir de mes propres mains, dans les différentes régions de l'Europe, le suc des conifères suivants : pinus sylvestris, pinus laricio pollasiana, pinus strobus, pinus abies, larix sibirica, pinus cembra (cèdre de Sibérie) pinus maritima et abies sibirica, et surtout j'étais directement en possession de colophane, de galipot ou de barras de la pâte de térébenthine de Bordeaux et encore de la colophane d'Allemagne (provenant peut-être d'Amérique).

De tous ces matériaux, j'ai obtenu une substance cristalline, à propriété acide, sous trois modifications, suivant le mode de traitement :

1° En poudre blanche et cristalline, se présentant au microscope sous forme de petites lamelles prolongées, quadrillées, quelquefois avec des angles coupés et formant des octogones. Pouvoir rotatoire gauche $(\alpha)_D = - 73°,67$ et point de fusion 143-144°.

La forme cristalline, par suite de la petitesse des cristaux, ne pouvait pas être étudiée plus à fond : les lamelles avaient un aspect à peu près semblable à ceci :

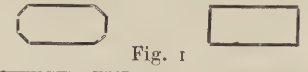


Fig. 1

(1) Unverdorben, *Pogg. Ann.*, VII, 311, XI, 28, 230, 393. — Rose, *Pogg. Ann.*, LIII, 374. — Siewert, *Jahresber.*, **1859**, 508. — Liebermann et Haller, *Berl. Ber.*, XVII, 1884, XVIII, 2165.

(2) Maly, *Journ. für Prakt. Chem.*, LXXXVI, 111, XCVI, 140. — Baup, *Annales de chimie et Phys.*, XXXI, 108. — Flückiger, *Jahresber.*, **1867**, 727. — Kelbe, *Berl. Ber.*, XIII, 888. — Mach, *Monatshefte Chemie*, XIV, 186, XV, 628. — Fahrion, *Zeitschr. f. ang. Chemie*, **1901**, Heft. 48, 49, **1902**, Heft 4.

(3) Laurent, *Ann. de chim. et phys.* (2), LXV, 325, LXXII, 384 ; (3), XXII, 459. — Duvernoy, *Ann. der. chem. u. Pharm.*, CXLVIII, 143. — Cailliot, *Bull. de soc. chim.*, **1874**, XXI, 387. — Vesterberg, *Berl. Ber.*, **1885**, 3331, **1886**, 2167, **1887**, 3242.

2° En grands cristaux, par cristallisation lente, dans l'alcool concentré, et en lamelles triangulaires, par cristallisation rapide dans l'alcool dilué. Sa forme cristalline m'avait été déterminée très complaisamment par le Prof. de minéralogie, M. Glinka. La forme est représentée par la *fig.* 2 ; elle est la même que celle que M. Mach a donnée pour son acide abiétique et, plus tard encore, M. Paul Lévy (1).

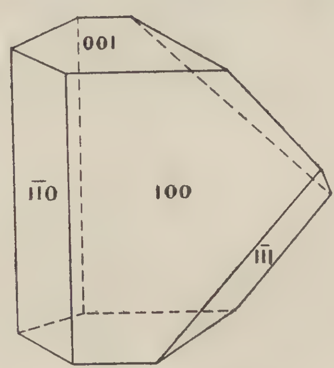


Fig. 2. — Cristallisation lente.

Cristaux de Mach (2) Système monoclinique hémimorphe		Mes cristaux mesurés par M. Glinka (3) Système monoclinique hémimorphe	
100 : 110	= 47°,40'	100 : 110	= 47°,18'
001 : 110	= 75°,11'	001 : 110	= 75°,4'
001 : 110	= 60°,18'		

Point de fusion . . . . 160°
Pouvoir rotatoire $\alpha_{(D)}$ . . . . — 92°,5

Fig. 3. — Cristallisation rapide

3° En aiguilles longues présentant des prismes hexaédriques avec des bouts coupés dans différentes directions.

Le cristal est représenté par la *fig.* 4, il n'a pas été étudié plus à fond ; système monoclinique, avec un axe de symétrie λ^2. Les cristaux présentent une combinaison de trois principales formes simples :

$$\{111\} \quad \{100\} \quad \text{et} \quad \{110\}$$

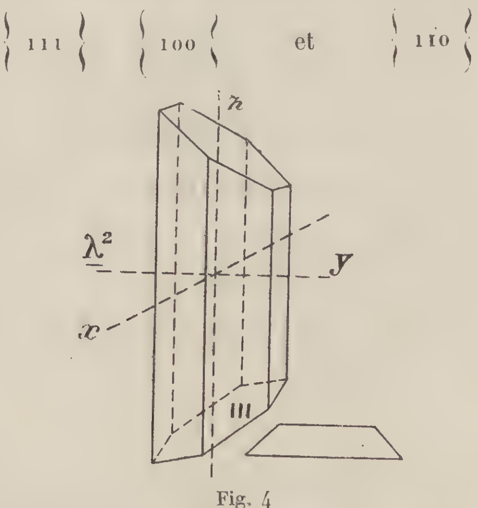


Fig. 4

On trouve beaucoup de bulles. Les mâcles se forment vraisemblablement par la face 111.

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, **1907**, p. 474.

(2) Les auteurs désignés ci-dessus ont obtenu ces cristaux en partant de la colophane d'Amérique ; je les ai obtenus à partir de la gemme russe et de la colophane française, ainsi que de la gemme du même pays.

(3) *Bulletin de la Soc. Phys. Chim. Russe*, **1895**, 433.

Par la cristallisation rapide, la substance se présente en lamelles triangulaires avec un angle coupé.

Point de fusion.	179-180°
Pouvoir rotatoire $\alpha_{(D)} = 0$	inactif

Je n'ai pas obtenu de substance cristalline de pouvoir rotatoire droit. Il est vraisemblable qu'en faisant cristalliser les sels d'acide inactif, on pourra les décomposer en deux modifications optiques : l'une de pouvoir rotatoire gauche et l'autre droit. Ce dernier cas a été publié par Vesterberg, qui a obtenu l'acide dextropimarique en faisant cristalliser le sel de soude d'un acide provenant de galipot et de colophane de Bordeaux.

4° En outre, dans tous les produits bruts : par exemple, colophane, galipot (barras), pâte de térébenthine, etc., on trouve une résine jaune, à propriétés acides, que Unverdorben a nommée *acide pinique*. Cet acide n'est pas cristallisable. On l'obtient, en quantités plus considérables, quand la matière primitive est plus vieille et plus colorée en jaune : le galipot en renferme plus que la gemme et cette dernière, vers la fin de l'été, renferme plus d'acide pinique que celle du commencement. La colophane jaune et foncée contient toujours beaucoup de cet acide et même d'une colophane tout à fait foncée on ne peut en retirer aucun corps cristallisable. Mes recherches ont montré que cet acide (ou mélange d'acides) jaune provient de chaque modification d'acide mentionné ci-dessus, par l'oxydation à l'air.

La capacité d'oxydation à l'air pour toutes les modifications est considérable. L'acide cristallisé, blanc comme neige, commence à devenir de plus en plus jaunâtre, même dans les vases bien fermés avec des bouchons ; on le conserve seulement en tubes scellés.

Si on prend une portion d'acide mélangé d'eau et qu'on l'expose à la lumière d'une fenêtre, on constate alors, dans le liquide, la présence de *peroxyde d'hydrogène* par la réaction de l'acide chromique en présence d'éther : on obtient une belle coloration bleu foncé. Pareil phénomène fut décrit par Schœnbein pour l'essence de térébenthine. On voit bien que l'oxydation est si considérable, que la substance peut servir comme un oxydant, fonctionnant catalytiquement. Une fois la substance fondue, quand on a neutralisé ses capacités acides en préparant ses sels (savons résineux), elle peut se conserver sans altération. En général, l'étude de la substance libre présente de grandes difficultés, et surtout son analyse élémentaire : la formule de l'acide libre ne peut pas être regardée comme définitive jusqu'à nos jours.

Au commencement (1), je préparais la substance d'après la méthode de traitement d'Unverdorben, Rose et Maly, à partir de la colophane, ou du brai jaune (c'est ce qu'on appelle la poix de Bourgogne, provenant de la gemme après la distillation de l'essence à l'aide de la vapeur d'eau). Mais le rendement était très petit parce que la résine était oxydée. Après purification, il ne restait presque rien.

Suivant les conseils des anciens auteurs, la cristallisation, en présence des acides chlorhydrique et sulfurique, vaut mieux, mais donne la substance sous une autre forme cristalline.

Après la distillation de la première ou de la seconde modification, on obtient une huile; en la traitant par l'alcool, on retrouve la troisième forme.

De quelques matériaux, par exemple de la résine de *pinus cembra* (cèdre de Sibérie), larix sibirica (mélèze de Sibérie), j'ai isolé la seconde substance sans la traiter par les acides minéraux. Cependant toutes ces formes cristallines étaient décrites, par les anciens auteurs, comme des substances tout à fait indépendantes. Puis, en analysant la substance et ses dérivés salins, j'ai remarqué qu'ils ne sont pas d'accord : les sels contiennent toujours plus d'oxygène et d'hydrogène que l'acide libre Il paraît que je n'étais pas en possession d'un véritable acide, mais d'un acide anhydre.

Pour prouver cette hypothèse, je me mis à étudier les sels très exactement, d'autant mieux qu'ils sont très stables et inaltérables.

Par exemple, le savon de colophane, préparé en traitant l'acide par le carbonate de soude à l'ébullition ou au bain-marie, fournit après le traitement par l'acide chlorhydrique des cristaux de seconde modification, ou acide β-sylvique, comme je l'ai nommé.

Préparation et propriétés des sels.

Tous les auteurs qui étudiaient les sels dosaient seulement le métal et en concluaient le poids moléculaire de l'acide. Personne ne faisait des analyses complètes, et, de plus, par les modes opératoires employés, on ne pouvait se rendre compte si l'on avait en mains des dérivés salins tout à fait purs.

Plusieurs (comme Mach, Fahrion) dosaient seulement l'acide et établissaient ensuite la relation entre l'acide et la base. Le poids moléculaire calculé était 308,4 — 306,7. J'ai étudié les sels provenant de résines de différentes origines, et j'ai obtenu *toujours les mêmes* chiffres pour le poids moléculaire et pour la composition.

Le mode de préparation était le suivant : A une dissolution alcoolique (de 90-95°) de substance tout à fait blanche et pure, j'ajoutais le carbonate de soude sec en faisant bouillir le mélange; il se

(1) Maintenant j'ai trouvé un autre procédé qui sera décrit plus loin.

dégageait de l'acide carbonique et la soude se dissolvait. Quand le gaz ne se dégageait plus, l'acide était saturé avec un excès de soude, qui est insoluble dans l'alcool concentré. Plus tard, je préparais le sel plus rapidement par titrage de la solution alcoolique d'acide avec la solution alcoolique de soude caustique en présence d'une petite goutte d'indicateur (phénol-phtaléine).

J'ai fait l'analyse complète des sels suivants : sel d'argent, sel de cuivre, sel de plomb, sel de baryum, et j'ai dosé la base en même temps à part. Pour le sel d'argent, la base a été dosée plusieurs fois.

Sel de sodium. — Dosage par titrage

Pour 6,680 gr. de substance j'ai employé 19,8 c. c. de solution de soude caustique de titre (en Na) 0,0258221, ce qui donne 7,19 °/₀ de Na, et pour le poids moléculaire calculé = 298.

Sel d'argent

Le sel d'argent est le plus intéressant de tous les sels, puisque de ce sel on obtient nettement la base, parce que ce métal ne donne pas de sels acides.

Je le préparais en mélangeant la dissolution de sel de sodium avec la solution de nitrate d'argent. Le précipité de résinate d'argent était lavé à l'alcool et à l'eau, et puis on le dissolvait dans l'éther dans lequel ce sel est très soluble. De cette solution, je précipitais le résinate d'argent par l'alcool, dans lequel ce dernier est insoluble. Cette opération ayant été répétée plusieurs fois, j'ai obtenu le résinate d'argent, tout à fait blanc, peu altérable, même à la lumière.

L'analyse a donné les chiffres suivants :

Acide α provenant de pin sylvique

1° 0,2190 gr. de substance ont donné . . . . 0,452 gr. de CO^2 et 0,1350 gr. H^2O
2° 0,2155 » » » » . . . . 0,442 » » 0,1314 »
3° 0,2440 » » » » . . . . 0,505 » » 0,1505 »

	Trouvé			Calculé pour $C^{20}H^{29}AgO^3$
C	56,30	55,93	56,67	56,47
H	6,85	6,76	6,82	6,82
Ag	—	25,52	—	25,41

Les dosages de l'argent dans des sels plusieurs fois purifiés ont donné :

1°	0,4495 gr.	0,1135 Ag	ou	25,25 °/₀
2°	0,0990 »	0,0250 »	»	25,24 »
3°	0,3475 »	0,0885 »	»	25,46 »
4°	0,4070 »	0,1045 »	»	25,67 »
5°	0,4680 »	0,1185 »	»	25,32 »
6°	0,5150 »	0,1310 »	»	25,44 »
7°	0,1905 »	0,0485 »	»	25,46 »

La moyenne des huit dosages donne pour Ag 25,42 °/₀, qui correspond au poids moléculaire d'acide = 318.

Sel de calcium

Ce sel est assez soluble dans l'alcool et se présente en poudre cristalline :

0,3329 gr. ont donné . . . . 0,063 $CaSO^4$
Calculé pour $(C^{20}H^{29}O^3)^2Ca$ . . . 5,93 Trouvé . . . 5,58

Sel de baryum

Ce sel est préparé par la méthode ci-dessus. Après la dissolution dans l'éther, dans lequel le sel est bien soluble, le dissolvant est évaporé et le sel est purifié par cristallisation dans de l'alcool à 95°.

Poudre cristalline contenant l'eau de cristallisation

0,3205 gr. ont donné . . . . 0,672 gr. CO^2 et 0,2115 gr. H^2O et 0,0795 gr. $BaSO^4$
0,8425 » » . . . . 0,2455 »

	Trouvé	Calculé pour $(C^{20}H^{29}O^3)^2Ba\ 2\,H^2O$
C	59,47	58,71
H	7,18	7,33
Ba	17,00	17,13
O	16,35	16,83

0,9835 gr. de sel séché au-dessus de H^2SO^4 et puis à 110° ont perdu 0,0395 gr. et donné 0,288 gr. $BaSO^4$

	Trouvé	Calculé
H^2O	4,01	4,46
Ba	17,17	17,00

Le dosage par titrage du baryum (à l'état anhydre) a donné 18,78 % de Ba.

On voit combien ces chiffres (1), obtenus dès 1888, pour *un sel nouveau*, sont en concordance avec les travaux de MM. Peter Klason et John Köhler, parus en 1906 et publiés dans le *Moniteur Scientifique*, en juillet **1907**, p. 472.

Sel de cuivre

0,3185 gr. ont donné . . . . 0,8055 gr. CO^2 et 0,241 gr. H^2O
0,554 » » . . . . 0,063 gr. d'oxyde de cuivre CuO

	Calculé pour $(C^{20}H^{29}O^3)^2Cu$	Trouvé
C	68,83	68,97
H	8,31	8,41
Cu	9,09	9,07

Sels d'acide β (2).

Les sels suivants dérivent d'un acide β, provenant de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide α.

Sel de plomb

0,265 gr ont donné . . . . 0,555 gr. CO^2 et 0,173 gr. H^2O
0,412 » » . . . . 0,1475 gr. $PbSO^4$

	Calculé pour $(C^{20}H^{29}O^3)^2Pb$	Trouvé
C	57,10	57,11
H	6,90	7,25
Pb	24,61	24,43

Sel d'argent

0,152 gr. de sel ont donné . . . . 0,0385 Ag
Calculé . . . . 25,41 Trouvé. 25,33

Sels obtenus à partir d'un acide (3) provenant du cèdre de Sibérie.

Sel de calcium

0,482 gr. de substance ont donné . . . . 0,040 CaO
Calculé pour $(C^{20}H^{29}O^3)^2Ca$ . . . 5,93 % Trouvé . . . 5,92 %

Sel d'argent

0,6345 gr. de substance ont donné. . . . . 0,1625 Ag
0,2875 » » » . . . . 0,0725 »
Calculé. . . . . . 25,41 Trouvé. 25,61 25,22

Sels d'acide β obtenus artificiellement de la pâte de térébenthine du pinus maritima et de la colophane de Bordeaux par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide α.

Sel d'argent

0,6865 gr. ont donné . . . . 0,1730 gr. Ag ou 25,20 %
0.6555 » . . . . 0,1675 » ou 25,55 »
0,3780 » . . . . 0,0965 » ou 25,52 »
Calculé 25,41

Les sels d'acide γ (d'acide pyromarique de Laurent) n'ont pas été étudiés, j'ai constaté seulement que la même forme cristalline était obtenue à partir du pin sylvique, du pin maritime et de colophane d'origine inconnue. Le sel d'ammoniaque est bien cristallisable (4).

Recherches sur l'acide libre

On voit bien que les analyses des sels sont parfaitement d'accord avec la formule d'hydrate d'acide $C^{20}H^{30}O^3$. Mais les analyses de la substance acide cristalline ne *sont pas d'accord* avec cette formule. Toutes mes analyses des différentes modifications (α, β et γ gauche, gauche plus active et inactive), obtenues dans des circonstances uniformes, donnaient toujours une composition correspondant à un anhydride incomplet, comme je l'ai publié en 1888 et 1889. D'après ces publications, l'acide libre devait être un anhydride incomplet :

$$2\,C^{20}H^{30}O^3 - H^2O = C^{40}H^{58}O^5.$$

(1) *Bull. de la Soc. Phys. chim. russe*, **1888**, p. 483, et *Sur la composition des résines*, Moscou, **1889**, p. 24.

(2) Pouvoir rotatoire $\alpha_{(D)} = -92,5$.

(3) Pouvoir rotatoire $\alpha_{(D)} = -91,6$.

(4) Si c'est bien le sel ammoniacal ; car il se pourrait que les cristaux que j'ai obtenus fussent ceux de l'acide primitif, résultant de la décomposition de ce sel en solution.

La composition $C^{40}H^{58}O^5$ exige :

C. . . . . 77,67 et H. . . . . 9,38 %

Un grand nombre des analyses publiées dans mon travail de 1889 ont donné au minimum 77,2 % pour le carbone et 9,88 pour l'hydrogène, et au maximum 77,7 % pour le premier et 9,68 % pour le dernier.

Par suite de l'oxydabilité de la substance, les cristaux, cristallisés dans l'alcool, étaient séchés toujours un jour à l'air libre et un autre jour sous la cloche au-dessus d'acide sulfurique. Dans ces conditions, la substance s'oxydait peut-être un peu ou retenait encore des traces d'humidité ou d'alcool.

Par suite de ces circonstances, j'admis que l'acide peut avoir la composition suivante :

$$C^{20}H^{28}O^2 . \tfrac{1}{2}H^2O$$ (1).

La formule exige les mêmes quantités de carbone et d'hydrogène. Une pareille composition était donnée par Maly (2) pour son éther d'acide abiétique. Il a regardé cette substance comme ayant la formule :

$$C^{44}H^{62}(C^2H^5)^2O^5 + \tfrac{1}{2}H^2O.$$

A l'époque de mes recherches, le mode de dosage de poids moléculaire de Raoult, par l'abaissement du point de solidification, n'était pas encore répandu et ma formule $C^{40}H^{58}O^5$ me paraissait exacte. Maintenant, comme les travaux de Mach, Fahrion, Klason et Köhler ont conduit au poids moléculaire 290,8 — 302,6, on voit bien qu'on ne peut pas encore soutenir une formule double. La formule :

$$C^{20}H^{28}O^2 . \tfrac{1}{2}H^2O$$

ayant le poids moléculaire admis (308) est, en même temps, *peu vraisemblable*. Mais il est très probable, *que nous sommes en possession de l'anhydride complet* (ressemblant aux *lactones*) qui contient un peu d'eau, ou se trouve un peu oxydé.

Le poids moléculaire pour un tel anhydride $C^{20}H^{28}O^2$ est 300 et sa composition exige :

80 % pour le carbone et 9,33 % pour l'hydrogène.

Les formules, autres que la mienne, proposées par différents auteurs, sont les suivantes :

	Mach : $C^{19}H^{28}O^2$	Vesterberg, Fahrion, Klason, etc. $C^{20}H^{30}O^2$.	Maly : $C^{44}H^{64}O^5$
Poids moléculaire	290	302	672
C.	79,17	79,47	78,57
H.	9,98	9,93	9,52
O.	10,85	11,91	11,91

En examinant les chiffres (3) d'analyses de plusieurs auteurs, on peut voir qu'ils sont trop faibles pour le carbone et l'hydrogène pour la formule $C^{20}H^{30}O^2$, tandis que ceux de l'hydrogène devraient être toujours supérieurs à 9,93 calculé pour la formule $C^{20}H^{30}O^2$.

Pour le carbone, la plupart des analyses étaient plus d'accord avec les chiffres obtenus par Maly, c'est-à-dire 78,57 %.

J'avais encore en mains une quantité d'acide pur, mais pas desséché, dans un tube scellé.

Pour contrôler, je le desséchai rapidement sous une cloche en présence d'acide sulfurique concentré et en faisant le vide. J'ai fait trois analyses : chaque analyse était faite après une nouvelle cristallisation :

1° 0,3142 gr. de substance ont donné . . . . 0,9030 CO^2 et 0,274 H^2O
2° 0,2808 » ont donné . . . . 0,8085 » et 0,250 »
3° 0,3342 » ont donné . . . . 0,961 » et 0,2895 »

	1	2	3
C	78,38	78,69	78,43
H	9,68	9,91	9,62
O	11,94	11,40	11,95

(1) Voir le compte-rendu de mes travaux de Fahrion, *Moniteur Scientifique*, **1903**, p. 370.

(2) Maly. — *Journal f. prakt. Chemie*, LXXXVI et XCVI.

(3) Les anciens auteurs Rose, Laurent, comme je l'ai montré en calculant les analyses pour O = 16, obtenaient des nombres pour C et H plus concordants avec la formule $C^{40}H^{58}O^5$, voir *Sur la comp. des rés.*, p. 21.

Pour le carbone, je n'ai pu obtenir des chiffres plus élevés, quoique j'aie fait plusieurs analyses. Selon les dernières analyses, il fallait choisir la formule de Maly, avec laquelle les n°s 1 et 2 sont tout à fait d'accord, mais à cause du poids moléculaire, qui est deux fois trop petit, cette formule doit être rejetée.

Peut-être, en faisant toutes les opérations à l'abri de l'air ou en faisant cristalliser la substance dans l'éther de pétrole, comme Klason et Köhler, je pourrais avoir pour le carbone des chiffres un peu plus élevés, parce que la substance retient toujours des traces de dissolvant : mon dissolvant est plus riche en oxygène. En outre, à cause de la grande facilité d'oxydation, pas un auteur ne pouvait être en présence, dans une analyse, d'une substance restée inattaquée par l'oxygène de l'air.

En examinant les chiffres de Klason et Köhler, je trouve qu'ils seraient plus d'accord avec la formule $C^{20}H^{28}O^2$:

	Trouvé par Klason et Köhler		Calculé pour $C^{20}H^{30}O^2$	Calculé pour $C^{20}H^{28}O^2$
C	79,40	79,39	79,47	80,00
H	9,60	10,29	9,93	9,33
O	10,00	10,32	10,60	10,67

Le premier échantillon est plus d'accord avec la formule $C^{20}H^{28}O^2$ à cause de l'hydrogène ; chaque analyse bien faite donne un excès d'hydrogène, tandis que pour le carbone on a des pertes.

La formule $C^{20}H^{28}O^2$ représente un anhydride complet d'acide $C^{20}H^{30}O^3$ que j'ai constaté très positivement : les chiffres pour les sels étudiés par tous les auteurs s'accordent très bien avec les miens.

L'étude de la relation des sels et des acides m'a donné aussi quelques droits d'admettre que nous avons affaire à une substance anhydre.

Chaque fois que j'ajoutais à la solution aqueuse ou légèrement alcoolique du sel de sodium d'acide résinique, quelque acide minéral, j'obtenais au commencement non pas un corps solide, mais une masse huileuse, se solidifiant peu à peu. Au bout de quelque temps, elle devenait assez dure et on pouvait la faire cristalliser de nouveau. Dans les circonstances décrites, on a toutes les conditions pour obtenir l'acide hydraté, qui, après la perte de l'eau, se décompose en une substance anhydre :

$$C^{20}H^{29}NaO^3 + HCl = NaCl + C^{20}H^{30}O^3 \text{ (masse visqueuse)}$$

et ensuite :

$$C^{20}H^{30}O^3 = C^{20}H^{28}O^2 + H^2O.$$

La substance cristalline n'est pas un composé saturé : sa grande capacité d'oxydation est tout à fait d'accord avec ces propriétés. D'après mes recherches publiées dès 1889 (1), la substance peut absorber 160 % d'iode, qui donne $C^{20}H^{28}O^2 + I^4$, ou pour $C^{40}H^{58}O^5$, comme je le calculais avant, $C^{40}H^{58}O^5 + I^8$. On voit bien que, d'après ces expériences, la substance *doit avoir deux liaisons doubles.*

L'expérience était faite avec l'acide obtenu de *la gemme russe de pin sylvestre.* M. Fahrion publia, en 1901 (2), ses recherches sur la colophane américaine, où, pour l'acide sylvique, il trouve l'indice d'iode : 171-172, d'où il arrive à la conclusion (tout à fait exacte) *que l'acide sylvique doit avoir deux doubles liaisons.* De ces expériences on peut conclure que deux acides, provenant l'un de la gemme russe et l'autre de la colophane d'Amérique, ont *le même indice* d'iode et la même constitution.

Action du gaz sulfureux sur l'acide α-sylvique.

Dans ces derniers temps, j'ai essayé de préparer l'acide β-sylvique un peu autrement qu'on ne le faisait jusqu'ici. L'acide chlorhydrique, employé autrefois, donne toujours quelques corps jaunes, qui se résinifient et s'oxydent très rapidement. Alors pour avoir l'acide β, je faisais barboter un courant de gaz sulfureux SO^2 (3) dans une solution alcoolique légèrement hydratée d'acide α brut. *La solution, assez colorée avant, devient pâle* et, en refroidissant, abandonne *des masses de cristaux d'acide* β à l'état *de grande* pureté. L'acide provenait de la gemme russe, traitée par mon

(1) *Sur la composition des résines*, **1889**, p. 32.
(2) *Zeitsch. für ang. Chem.*, **1901**, Heft. 48 et 49 et **1902**, Heft. 4, et *Moniteur Scientifique*, **1907**, VII, p. 479.
(3) J'obtenais ce gaz en traitant un sel sulfureux acide ($NaHSO^3$) par l'acide chlorhydrique ; peut être le gaz renfermait des traces d'acide chlorhydrique.

procédé, qui sera décrit plus loin. Comme comparaison, j'ai répété l'expérience avec une colophane blanche que j'ai reçue de la maison Kahlbaum, de Berlin, d'origine sûrement américaine et non russe, qui a donné les mêmes résultats : après le traitement, tout le liquide se prend en une masse cristalline ; on la comprime et on obtient *par première* cristallisation une poudre blanche, donnant à la seconde cristallisation des cristaux parfaits, *identiques* à ceux obtenus de la gemme russe et du galipot ou de la colophane française (1). D'après ce procédé, on peut avoir *d'énormes* quantités d'acide β-sylvique ; le rendement en colophane blanche est, on peut dire, *presque théorique*. Les cristaux de la première cristallisation sont blancs et ceux de la troisième parfaits. L'action de l'acide sulfureux, en effet, est double : il agit comme acide et comme réducteur pour les corps oxydés de la colophane qu'elle réduit. Par ce procédé, on obtient aisément la substance pure de chaque gemme et de chaque colophane, blanche et claire, contenant, suivant mes recherches, presque exclusivement l'acide α-sylvique.

En réduisant les corps oxydés, l'acide sulfureux s'oxyde de son côté et se transforme en acide sulfurique, qui agit comme un acide ordinaire, par exemple, l'acide chlorhydrique. Le mécanisme de la réaction peut s'expliquer de la manière suivante. Les éléments de l'acide (par exemple, H et Cl) se soudent avec la substance non saturée, et la double liaison n'existe plus, mais aussitôt les éléments se dégagent de nouveau et, par exemple, Cl prend l'hydrogène de l'autre côté et alors nous avons une autre modification avec double liaison. La chimie nous donne maintenant beaucoup d'exemples d'effets catalytiques du même genre.

En comparant les recherches de plusieurs auteurs avec mes expériences, je voudrais bien indiquer d'où viennent les difficultés et les contradictions :

1° La plus grande difficulté des recherches est l'instabilité et l'oxydabilité des matériaux bruts et surtout des corps purs obtenus ;

2° Instabilité des propriétés sous l'influence des divers agents : acides, chaleur, alcalis, etc. Pour étudier les modifications des produits résineux j'ai choisi la méthode d'observation des variations du pouvoir rotatoire. Ce dernier, étant très sensible, donne le moyen d'observer rapidement les métamorphoses physiques et chimiques, qui se produisent dans les corps.

Influence de la chaleur sur les acides sylvique et pinique (oxysylvique) et colophane.

J'ai pris l'acide α-sylvique (provenant du pinus sylvestris) et je l'ai fondu : j'ai obtenu une colophane claire comme de l'eau de roche, avec pouvoir rotatoire $\alpha_{(D)} = -73°,5$. J'ai opéré sur la même colophane provenant d'acide du sapin (pinus abies ou abies excelsa) avec pouvoir rotatoire $\alpha_{(D)} = -74°,1$; l'acide fond à 140-141°. Après l'avoir chauffé quelque temps, dans un bain d'air jusqu'à 170° (2), son pouvoir rotatoire est abaissé et j'ai observé :

$$\alpha_{(D)} = -60°.$$

En le chauffant encore 1 heure et demie jusqu'à 180-190°, j'ai obtenu $\alpha_{(D)} = -18°$.

Si on chauffe plus fort, on obtient l'acide inactif, comme j'obtenais l'acide γ en distillant l'acide α.

On voit combien se modifient les propriétés rotatoires du corps résineux sous l'influence de la chaleur. Ces expériences sont d'accord avec celles de M. Cailliot et elles expliquent pourquoi MM. Kelbe, Valente et Laurent, partant d'une colophane d'origine inconnue, obtenaient un acide, qui cristallisait en prismes, avec pouvoir rotatoire + 24° (Valente). Si l'on distille l'acide, on obtient une huile à pouvoir rotatoire droit.

Conclusions.

En comparant définitivement les travaux des différents auteurs avec mes recherches sur les résines d'une origine connue et certaine, je puis constater les faits suivants :

1° La résine naturelle, provenant des différents conifères, ayant des canaux résinifères dans le corps du bois (pas dans l'écorce), après le gemmage ou piquage, abandonne une substance liquide qui commence à se solidifier peu à peu en devenant d'un blanc compact. C'est la *cristallisation* d'un des isomères de l'acide sylvique. La gemme, *restant sur l'arbre*, commence à perdre par évaporation l'essence de térébenthine, dans laquelle est dissous le corps cristallin ; ce dernier s'oxydant devient de plus en plus jaunâtre. La gemme, à l'état récent, représente alors la solution d'acide sylvique dans l'essence de térébenthine (terpène de divers pouvoirs rotatoires).

---

(1) La colophane a été apportée par moi d'une usine de la Teste (Gironde). D'une pièce (échantillon rond) pesant 40 grammes j'ai obtenu, par le traitement de la solution alcoolique par le courant de gaz sulfureux, 26 grammes de substance pure cristallisée. Le rendement est alors de 65 %.

(2) Voir mon travail : *Sur la gemme des différents conifères et un nouveau procédé pour recueillir l'essence et la colophane*, **1897**, p. 14. Mémoires de l'Institut agronomique et forestier à Nowo-Alexandria.

L'acide (anhydride) se présente souvent avec des modifications chimiques et optiques diverses. *Au moment de l'écoulement de la gemme,* elle ne contient pas d'autres corps. Plus tard, par l'oxydation d'acides cristallisés et de terpènes, apparaissent les autres corps à fonctions acides. Je suis en possession d'une gemme, que j'ai recueillie au moment de l'écoulement, je la fais fondre et puis filtrer ; elle présente une masse de cristaux très nets dans l'essence liquide. Une pareille gemme, après la distillation, donne la colophane incolore, comme de l'eau de roche, et *fond sans boursouflement,* ce qui montre que la résine ne renferme pas d'eau de constitution. Les produits jaunes (1), provenant de l'oxydation de l'acide sylvique, sont des acides abandonnant l'eau par la chaleur et donnant la colophane foncée, d'un point de fusion peu élevé.

2° L'acide sylvique d'Unverdorben, abiétique de Maly, pimarique de Laurent, Duvernoy, Haller et des autres, et obtenu par moi de la résine du pinus sylvestris, de la gemme, du galipot et de la colophane française, cristallisant en petites lamelles octogones ou en croûtes, sans distinction de la forme, *est le même corps acide, l'acide α-sylvique.* Point de fusion des différents auteurs : Laurent 125°, Maly 144°, Duvernoy 149° et moi 144°.

3° L'acide sylvique de Trommsdorf et Rose, obtenu par cristallisation en présence d'acide sulfurique par Maly en saturant la solution alcoolique d'acide abiétique par l'acide chlorhydrique, par Duvernoy sous le nom d'acide pimarique et, par moi, en saturant dans les mêmes conditions par H^2SO^4, HCl et SO^2 l'acide sylvique, et trouvé à l'état libre dans la résine de cèdre de Sibérie et de mélèze de Sibérie, est *le même acide sylvique sous sa modification* β. Dans l'alcool dilué, il se présente en lamelles triangulaires et sa forme, par cristallisation dans l'alcool absolu, est décrite au commencement de ce travail. Point de fusion : Duvernoy 143°, Haller, qui l'a obtenu de la colophane, 161-162°, et, par mes expériences, 160°. Les acides de Mach et Fahrion, de la colophane d'Amérique, l'acide de Lévy, au point de vue des propriétés et des mesures des cristaux, représentent aussi la même modification β d'acide sylvique.

4° L'acide pyromarique obtenu par Laurent par la distillation d'acide pimarique et puis trouvé dans la résine d'origine inconnue, les acides que Kelbe et Valente décrivent comme cristallisant en prismes, enfin l'acide que j'ai obtenu par la distillation des deux premiers acides, sont vraisemblablement *le même acide* sous sa modification γ. Point de fusion : Laurent 125°, Kelbe 165°, Valente 140° et moi 179-180°. Cet acide est inactif.

Les acides dextro et lévopimariques de Vesterberg et les acides provenant du pinus abies de Klason et Köhler sont très ressemblants, par leurs propriétés chimiques et physiques et surtout par l'abaissement (page 468, *Moniteur Scientifique,* **1907**) de pouvoir rotatoire par l'action de la chaleur, aux acides lévogyres α et β-sylviques. D'autre part, les cristaux décrits par Klason et Köhler à la page 473-474 du même travail, paraissent identiques à l'acide γ-sylvique (2).

Théoriquement, ayant l'acide inactif, on peut par cristallisation de ses sels le décomposer en deux modifications optiques : droite et gauche. Ceux qui avaient la colophane (qui devait persister à une température très élevée) et qui commençaient à étudier la résine (comme Vesterberg) par cristallisation des sels, pouvaient avoir les deux acides de pouvoirs rotatoires gauche et droit. Quant à moi, j'ai isolé seulement trois isomères, deux gauches et un inactif, parmi lesquels ce dernier peut en donner encore deux, dont un acide dextrosylvique que peut-être M. Vesterberg a eu entre les mains. En résumant on peut dire *que, dans les différents conifères d'Europe et d'Amérique, on peut trouver au moins cinq modifications cristallines* d'acide résinique.

La composition de la gemme de toutes les sortes ordinaires de pins est presque la même : dans des terpènes de différents pouvoirs rotatoires est dissous un acide résinique de même composition, mais sous différentes modifications isomères et optiques. Il semble que la même famille de conifères doit avoir dans ses canaux *les mêmes* résines, comme les races humaines, par exemple, blanche et noire, ont la même composition du sang !

---

(1) Ces produits jaunes, Unverdorben les considérait comme l'acide *pinique,* et Fahrion comme des acides oxyabiétiques. Les analyses de Rose donnent :

C. . . . . 73,77 H . . . 8,94 °/₀ (corrigé pour O = 16)

Mes analyses pour l'acide sylvique altéré à l'air après deux ans, donnent :

C . . . . 73,73 H. . . . . 9,04 °/₀

Le même échantillon, fondu, m'a donné :

C . . . . 74,23 H. . . . . 8,26 »

(Sur la composition des résines, page 26). Ces chiffres sont très ressemblants à ceux de Fahrion pour les acides anhydro-oxyabiétiques. *Moniteur Scientifique,* **1907**, p. 482.

(2) Tous ces résultats étaient adoptés dès 1892 par M. Mendeleeff. Ce célèbre chimiste russe écrit dans son grand travail, *Tarif rationnel,* p. 538 : « Les travaux récents et surtout la comparaison des recherches d'Alb. Vesterberg (*Om hartssyrorna i galipot. Svenska Vet. Akad. Handlingar,* Bd. 13, Abt. II, n° 3, **1887**) et de M. Wlad. Schkateloff montrent précisément et très clairement l'identité de la colophane de notre pin (pinus sylvestris) avec celle du pin maritime, qui donne la meilleure colophane du commerce en France. »

Propriétés de la gemme de différents pins. Gemme de pin sylvestre

J'ai piqué ce pin dans deux contrées opposées de la Russie : au sud-ouest et au nord-est, aux environs de Nouvelle-Alexandrie (Pologne) et au nord de l'Oural, dans le gouvernement de Perm. En général, le rendement est meilleur au nord : je pouvais recueillir à peu près une ou deux livres de chaque pin (la livre russe est un peu moins d'un demi-kilo, à peu près 400 grammes), selon la grandeur et l'âge de l'arbre. La gemme obtenue était conservée alors dans des bidons clos en fer-blanc et puis je la faisais fondre et je la filtrais à travers un tamis. En refroidissant, elle se solidifie comme le miel ou le beurre de vache fondu. En la distillant dans de la vapeur d'eau, j'obtenais l'essence de térébenthine. Le rendement en essence variait de 15 à 16 %. L'essence de térébenthine russe est de pouvoir rotatoire *droit*:

Essence brute de Nouvelle-Alexandrie . . . . $\alpha_{(D)} = +22°$
» de l'Oural et du Gouvernement de Perm . . $\alpha_{(D)} = +24°$

Rectifiée avec la solution de soude caustique :

De Nouvelle-Alexandrie. . . . $\alpha_{(D)} + 25°,1$, poids spécifique, 0,867 à 15°C
De l'Oural . . . . $\alpha_{(D)} + 25°,1$

l'acide provenant de la gemme est *sous sa modification* α. La gemme, tout à fait récente, en contient environ 75 %.

Gemme de sapin (pinus abies, abies excelsa)

Le sapin (de l'Oural) n'est pas convenable pour l'obtention de la résine dans l'industrie parce qu'il fournit très peu de résine ; cette dernière cependant est plus stable que celle de pin : elle s'oxyde et devient jaune plus lentement grâce, paraît-il, aux autres propriétés de l'essence. Elle renferme de celle-ci environ 13,4 %. Poids spécifique à 15°C. : 0,873 et pouvoir rotatoire $\alpha_{(D)} = -13°,2$. D'après Peter et Klason, poids spécifique ($t = ?$) 0,866 et pouvoir rotatoire $\alpha_{(D)} = -10°,61$. Flawitsky [1] donne pour pouvoir rotatoire de — 6°,5 à — 18°. De la résine on obtient de l'acide sylvique α, point de fusion 143° et pouvoir rotatoire $\alpha_{(D)} = -74°,1$.

Gemme du mélèze de Sibérie

On l'obtient en faible proportion. Quantité d'essence 14,13 %, de poids spécifique 0,870 (19°C) et pouvoir rotatoire $\alpha_{(D)} = -14°,3$. D'après Flawitsky, l'essence du mélèze d'Europe : $\alpha_{(D)} = -14°,4$. La substance résinique cristallisable *est de l'acide β-sylvique.*

Gemme du cèdre de Sibérie

La gemme qui m'avait été donnée provenait de la côte asiatique de l'Oural. La gemme était assez oxydée et elle renfermait seulement 6 % d'essence de poids spécifique 0,865 (15°C) et de $\alpha_{(D)} = +14°,04$. Une partie contenait environ 20 % d'essence bouillant à 155-156° avec pouvoir rotatoire presque constant $\alpha_{(D)} = +17°$. De la résine solide j'ai pu isoler une certaine quantité *d'acide β-sylvique* (voir ci-dessus).

Gemme du pin des montagnes de Crimée (pinus taurica, syn. pinus laricio pollasiana)

Le pin taurica est très répandu sur la côte du midi de cette péninsule et sur les montagnes du Caucase ; ce pin est très ressemblant au pin noir d'Autriche, il est très résineux et, suivant mes expériences, il donne une résine très semblable à celle du pin maritime et en quantité suffisante. La résine est plus fluide que celle du pin sylvestre et peut-être aussi du pin des Landes françaises. Elle contient en moyenne 20 % d'essence tout-à-fait semblable à l'essence française de pin maritime par son odeur. Poids spécifique 0,861 (19°) et pouvoir rotatoire $\alpha_{(D)} = -75°,9$, alors que l'essence de Crimée est plus lévogyre que la française dont le pouvoir rotatoire varie de — 23°,3 à — 60°,36. La partie solide tirée du pin de Crimée, comme celle des Landes françaises du pin maritime, *contient de l'acide α-sylvique.*

Gemme d'abies sibirica

La gemme de cet arbre se trouve dans des ampoules (gonflement d'écorce) qu'on pique et écrase. La gemme est très fluide, claire et très aromatique à cause de l'essence qu'elle renferme, environ 28 % (suivant Flawitsky 30,3 %). Poids spécifique 0,8751 à 19°C; $\alpha_{(D)} = -35°,6$ (Flawitsky 0,892 à 20°C et $\alpha_{(D)} = -30°,0$).

Ne renferme aucun corps cristallisable, même on n'en peut obtenir sous l'influence des acides sulfurique et chlorhydrique. La gemme de cet arbre, ne provenant pas du bois, *n'est pas tout à fait semblable* à la gemme des pins.

---

(1) *Recherches sur les résines des différents conifères*, Kazan, **1883**, p. 9.

Gemme de pin américain (pinus strobus)

La gemme de pinus strobus est très semblable à celle des pins ordinaires et *contient de l'acide α-sylvique.*

Conséquences techniques : Industrie de la résine et de la colophane et nouveau procédé de fabrication de colophane tout à fait incolore.

Au point de vue des recherches mentionnées ci-dessus, sur les propriétés de la résine, on peut recommander plusieurs perfectionnements sur le mode de traitement technique des produits résineux.

Ces perfectionnements doivent porter soit sur le mode de gemmage et la récolte de la résine, soit sur le traitement industriel à l'usine.

Récolte de la gemme

La récolte de la gemme, à cause de la grande oxydabilité de la résine, doit être faite le plus souvent possible, chaque fois en nettoyant la partie solidifiée sur le bois avec un outil convenable, et en la mettant dans le pot de Hugues : à la fin on n'aura pas de galipot ou barras, mais le rendement d'essence sera augmenté. Les propriétés de la gemme, si on fait souvent cette opération, ne seront pas amoindries parce que la surface d'oxydation dans le pot rempli sera relativement diminuée et chaque arbre apportera plus d'essence qui a plus de valeur. La vidange des pots devra aussi être plus fréquente. Habituellement on verse la résine dans des tonneaux, placés ici dans la forêt, en terre. Les tonneaux doivent être bien fermés avec un couvercle, munis d'une petite ouverture pour prendre la résine, et non, comme on fait dans les Landes, rester ouverts, étant munis simplement d'un toit qui protège seulement les produits contre le soleil et les pluies. Enfin, pour remplir ces conditions, le résinier devra avoir plus de soin pour le gemmage, revenant pour chaque arbre un peu plus souvent ; par exemple, au lieu d'entailler chaque pin tous les huit jours, il devra faire cette opération tous les six jours. Il ne perdra rien, parce qu'il gagnera par la qualité de la gemme et la quantité de l'essence de térébenthine, et son salaire sera le même.

Nouveau procédé de traitement

Le traitement de la résine doit être le suivant. La résine, apportée à l'usine, est chauffée à l'aide de la vapeur d'eau d'une chaudière, et, quand elle est fondue, on la filtre avec un tamis. *Comme la résine représente seulement le corps cristallisable avec quelques produits de son oxydation,* le tout dissous dans l'essence et mélangé à de petites quantités de produits extractifs et colorants, provenant des écorces ou des insectes, la résine filtrée se solidifie au bout de quelque temps : c'est la cristallisation. La résine solidifiée est très ressemblante au beurre de vache ou au suif fondu. Quand elle est solidifiée, on la comprime sous une presse très forte ; bientôt se produit l'écoulement de l'essence avec toutes les impuretés : résine oxydée, matières colorantes, traces d'eau, etc. ; le liquide, ainsi séparé de la gemme, est jaune brun et visqueux. Sous la presse, dans le linge, reste une masse *blanche, sèche et friable*, renfermant *seulement l'acide sylvique* assez pur. Par ce procédé on peut l'obtenir (*sous la modification α*) en quantités énormes. Dissous dans l'alcool assez concentré, cet acide *cristallise immédiatement.* On peut le mélanger avec une petite portion d'essence pure et le soumettre de nouveau à la presse, alors on obtient un produit encore plus pur et blanc.

D'autre part, si on le soumet deux fois à la presse, d'abord à froid, puis à chaud, suivant la méthode suivie dans les usines d'acides stéarique, oléique et palmitique, où l'on chauffe les plaques de la presse, on obtient alors la gemme débarrassée d'essence en état de pureté (1) parfaite. Une pareille gemme ou plutôt cet acide sylvique, étant tout à fait pur, fond très tranquillement, sans boursouflement, et fournit une colophane tout à fait *incolore.*

La même gemme peut donc fournir plusieurs sortes de colophane. Le premier traitement à la presse à froid donnera (2) une colophane de bonne qualité ; le second, en chauffant à sec, — meilleure, et surtout avec l'addition d'essence — tout à fait claire, comme du cristal. La troisième qualité, plus foncée, est obtenue en distillant les liquides débarrassés de la résine : l'essence sera distillée et dans l'alambic restera la résine qui donnera la colophane simple et ordinaire. Par ce procédé on pourra tirer de chaque gemme des colophanes de différentes nuances, quelle que soit la qualité de la résine. Le blanchiment en plaques, exposées au soleil, comme on le fait actuellement, devient inutile. Ce procédé est purement mécanique.

---

(1) Cet acide m'a servi pour mes recherches récentes. Il est, en effet, plus avantageux que la colophane, où l'acide peut être altéré par la chaleur et fournir des produits secondaires.

(2) Après le traitement préalable par la vapeur d'eau pour enlever des petites quantités d'essence de térébenthine retenues par la résine. On chauffe alors avec le col de cygne et puis on le lève.

RECHERCHES SUR LA NITRIFICATION INTENSIVE ET L'ÉTABLISSEMENT DES NITRIÈRES A HAUTS RENDEMENTS

Par **MM. Müntz** et **Lainé** (1).

Depuis l'époque, lointaine déjà, où l'un de nous a montré, avec M. Th. Schloesing, que la nitrification naturelle est le résultat de l'action microbienne, des travaux nombreux ont élucidé bien des points de ce phénomène.

En première ligne, il faut citer ceux de M. Winogradsky, qui a isolé et cultivé à l'état de pureté les organismes remplissant la fonction nitrifiante et établi que, à l'encontre de leurs congénères, ils peuvent se développer dans les milieux exempts de matière organique.

Depuis, les recherches de divers savants, en particulier de M. Warington, de M. Omeliansky, de MM. Boullanger et Massol, ont précisé les conditions dans lesquelles agissaient les ferments nitrificateurs.

Leurs études ont été effectuées avec une méthode scientifique irréprochable, par des cultures pures et dans des milieux chimiquement définis.

Le but, en quelque sorte abstrait, que s'étaient proposé ces savants, exigeait cette rigueur dans la méthode opératoire. Mais les conditions sont plus complexes dans la nitrification naturelle, où les organismes qui la produisent se trouvent en lutte avec la multiplicité des autres microbes qui pullulent dans les sols, milieux nitrifiants essentiellement variables.

Nous avons repris l'étude de la nitrification, en nous proposant comme but d'arriver à la rendre intensive, c'est-à-dire à obtenir de grandes masses de nitrate, pour l'établissement de nitrières à action rapide et à hauts rendements.

Ce n'est pas au point de vue des applications agricoles que nous nous sommes placés ; il n'est pas, en effet, de grande importance de donner aux cultures l'azote tout nitrifié ; on peut le leur fournir sous une tout autre forme, puisque le sol auquel on incorpore les matières azotées se charge lui-même de leur transformation en nitrates.

Nous avons surtout envisagé la production du nitre nécessaire à la fabrication des munitions de guerre.

La guerre moderne a pour principal moyen d'action l'emploi des explosifs, et ceux-ci dérivent tous du nitre, qui a emmagasiné une somme d'énergie, que les explosifs mettent en œuvre en la développant brusquement. Les effets prodigieux des engins de guerre sont le produit du travail accumulé par des infiniment petits dans le sein de la terre.

Autrefois, le nitre provenait principalement de l'Inde ; mais pendant les guerres de la Révolution et du Premier Empire, où la France n'était pas maîtresse de la mer, on dut utiliser les ressources indigènes, et l'art déjà ancien du salpêtrier se développa beaucoup, grâce surtout au concours de savants éminents. Aussi, la production du nitre put-elle suffire aux besoins de la défense, d'abord, puis à ceux de l'attaque.

Dans la première moitié du xixe siècle, la découverte des immenses gisements de nitrate de soude de l'Amérique du Sud enleva toute importance à la fabrication indigène et l'art du salpêtrier disparut. Ce minerai sert encore aujourd'hui à la consommation du monde entier.

Mais nous posons ici un problème qui nous semble avoir son importance. C'est celui de la possibilité de l'approvisionnement. Sans envisager encore l'épuisement de ces gisements, nous pouvons prévoir le cas d'une guerre dans laquelle la France, comme en 1793, et pendant toute la durée du Premier Empire, verrait ses communications maritimes interrompues. La source des approvisionnements de nitre et, par suite, des munitions de guerre, serait tarie. Il faudrait alors utiliser les ressources locales en salpêtre, comme faisaient nos ancêtres. Mais les quantités qui ont suffi à la fin du xviiie siècle et au commencement du xixe suffiraient-elles aujourd'hui ? Les sols de caves et d'étables, les nitrières établies comme celles d'autrefois pourraient-elles, en temps voulu, fournir assez de salpêtre pour les besoins des armées de terre et de mer ? On peut répondre hardiment que non et qu'il s'en faut de beaucoup.

La consommation de munitions qui se fait dans les guerres modernes est incomparablement, peut-être 50 ou 100 fois, supérieure à ce qu'elle était il y a un siècle ; nous en avons eu un exemple récent sous les yeux, dans les péripéties de la guerre russo-japonaise, où cette consommation a été jusqu'au gaspillage, gaspillage probablement nécessaire, tout au moins inévitable.

Au moment de l'effort, aucune considération d'économie ne doit intervenir ; il faut donc que les approvisionnements soient pour ainsi dire illimités.

Les moyens employés autrefois pour produire le nitre ne suffiraient donc certainement pas ; mais on peut espérer qu'en mettant à profit les notions nouvellement acquises sur le processus de la nitrification, on arriverait à établir des nitrières à action beaucoup plus rapide et à rendements beaucoup plus élevés.

Dans les nitrières artificielles d'autrefois, c'était toujours en milieux terreux que l'on provoquait la formation des nitrates. En abordant l'étude de la nitrification intensive, il était tout indiqué d'expérimenter d'abord ce système, qui n'est d'ailleurs que l'imitation du processus de la nitrification naturelle. Ainsi que l'a dit M. Schloesing, la terre est en effet une immense nitrière. En certains points privilégiés,

(1) *Annales de l'Instit. nat. agronomique*, 2e section, t. VI, f. 1er, **1907**.

la nitrification y est même si active que l'exploitation du salpêtre peut y devenir industrielle. C'est ainsi que se forment les nitres de l'Inde et de l'Egypte.

Pour perfectionner les nitrières terreuses, il était nécessaire de déterminer les facteurs qui interviennent pour accroître ou diminuer leur activité. Parmi ces facteurs, les uns sont en quelque sorte intérieurs, comme la nature des matériaux terreux, leur état d'humidité, d'émiettement, la nature et la quantité des matières premières azotées qui y sont introduites. Les autres sont extérieurs, comme la température, l'aération.

Nous avons successivement fait l'étude de l'influence individuelle de ces différents facteurs, en vue d'obtenir les résultats les plus avantageux, tant au point de vue de la rapidité qu'à celui des rendements.

Autrefois, on partait de matières organiques azotées diverses, qu'on incorporait à la terre, et on attendait que les processus de la putréfaction aient abouti à la formation des azotates. Aujourd'hui, l'on sait que l'azote, avant d'être oxydé par les ferments nitrificateurs, doit être au préalable amené par le travail d'organismes divers à l'état de sels ammoniacaux.

La principale cause de la lenteur de l'enrichissemsnt des nitrières artificielles était la grande résistance aux actions microbiennes des matières azotées que l'on y introduisait : débris végétaux et animaux de toute nature, immondices, ordures ménagères, boues de villes, etc.

Nous avons pensé qu'on réaliserait un grand progrès dans l'établissement des nitrières artificielles en y introduisant l'azote sous forme de sels ammoniacaux, c'est-à-dire de produits directement nitrifiables. La nitrification a alors pris une intensité très grande, qui nous a fait entrevoir la possibilité d'une production iutensive des nitrates.

Nous avons donc étudié les conditions de l'établissement des nitrières basées sur l'emploi direct des sels ammoniacaux qu'on peut trouver en quantités notables sur le marché indigène, tirés des sous-produits de la fabrication du gaz et de la distillation des matières de vidange.

Ces sels peuvent d'ailleurs être préparés avec toutes les matières azotées, et, si besoin était, on pourrait en augmenter les quantités d'une façon presque illimitée D'un autre côté, l'industrie a réussi à réaliser la fixation de l'azote de l'air sous forme de cyanamide de calcium, avec lequel on peut facilement obtenir des sels ammoniacaux.

La possibilité de s'approvisionner en ammoniaque existe donc. Autrefois, on ne connaissait la nitrification que dans le sein de la terre. Depuis les travaux de MM. Schloesing et Müntz, Winogradsky, Boullanger et Massol, etc., on sait qu'elle peut se faire également dans les solutions surtout lorsqu'elles sont étalées au contact de l'air par leur écoulement sur des supports à grande surface. Ce mode opératoire a reçu une application dans l'épuration des eaux d'égout. Nous avons étudié dans quelle mesure il pouvait rendre la nitrification intensive et en avons précisé les conditions, comme nous l'avons fait pour les nitrières terreuses.

Nous rendons compte en détail des recherches faites dans le but d'obtenir en un temps relativement court, et en quantités massives, des nitrates qu'on n'obtenait autrefois qu'en faibles proportions et seulement au bout de longs mois ou même d'années.

I. — Nitrification des sels ammoniacaux dans les milieux terreux.

Nature de la terre

Lorsque, dans des terres de natures diverses, on introduit des sels ammoniacaux, ces terres étant placées dans des conditions identiques, on remarque que l'intensité de la nitrification est extrêmement variable de l'une à l'autre.

Au mois d'octobre 1904, nous avons prélevé en plein champ des échantillons de terre, dont nous donnons ici la composition et la nature, parce qu'elles ont servi de types pour une longue série de recherches.

Terre I. — Terre de jardin, franche, très riche en humus, de couleur brun noirâtre (limon de Vallée, Presles, Seine-et-Oise). A l'analyse physique, par le procédé Schloesing, on a obtenu les résultats suivants :

	Total	Siliceux	Calcaire	Débris organiques
Sable grossier	607,2	519,2	65,3	19.9
Sable fin.	284,4	182,9	86,5	—
Argile.	83,8	—	—	—
Humus	25,0	—	—	—

Terre II. — Terre silico-calcaire prélevée sur des terrains tirant leur origine du calcaire grossier et des sables nummulitiques (Nointel, Seine-et-Oise).

	Total	Siliceux	Calcaire	Débris organiques
Sable grossier	617,8	509,8	100,8	2,6
Sable fin.	308,9	61,8	214,3	—
Argile.	67,2	—	—	—
Humus	6,1	—	—	—

Terre III. — Terreau de jardinier, formé par la putréfaction d'un mélange de fumier de cheval, de feuilles et de terre végétale silico-calcaire. Ce terreau faisait, avec les acides, une forte effervescence.

Terre IV. — Terre argileuse brun rougeâtre, appartenant à la formation dite « limon des plateaux » (Presles, Seine-et-Oise).

	Total	Siliceux	Calcaire	Débris organiques
Sable grossier	283,3	372,4	4,7	1,5
Sable fin	440,9	395,2	11,4	—
Argile	170,4	—	—	—
Humus	4,9	—	—	—

Terre V. — Terre calcaire prélevée sur une falaise de craie sénonienne (Beaumont, Seine-et-Oise).

	Total	Siliceux	Calcaire	Débris organiques
Sable grossier	599,8	398,2	196,2	2,1
Sable fin	319,6	107,3	188,6	—
Argile	59,9	—	—	—
Humus	27,7	—	—	—

Le dosage de l'humus n'étant qu'approximatif, on a fait des dosages directs du carbone organique par le procédé suivant : 1 ou 2 grammes de terre finement broyée et séchée à 100-110° étaient traités dans une capsule par un petit excès d'acide chlorhydrique pour détruire les carbonates et se débarrasser du carbone minéral. On séchait de nouveau, puis on faisait un mélange intime avec de l'oxyde de cuivre fin dans une nacelle de platine, que l'on introduisait dans un tube à combustion pour le dosage du carbone. On avait interposé un tube en U à poncé imbibée d'une solution de nitrate d'argent avant le passage du gaz sur le tube à acide sulfurique et le barboteur à potasse, afin de retenir le chlore. On a obtenu les résultats suivants :

	Carbone organique °/oo de terre sèche		Carbone organique °/oo de terre sèche
I	37,8	IV	10,4
II	14,7	V	15,2
III	175,7		

Ces terres, aussitôt arrivées au laboratoire, ont été émiettées et passées humides au tamis de 2 millimètres. Nous dirons une fois pour toutes que chaque fois que nous avons mis des terres en nitrification, nous avons toujours opéré sur ces terres *vivantes*. Pendant le transport et au laboratoire même, nous évitions soigneusement toute dessiccation, toute élévation de température, tout défaut d'aération pouvant rendre l'atmosphère intérieure réductrice, et en général toute circonstance pouvant détruire ou affaiblir la vitalité des organismes que récèle la terre. Convenablement ressuyée pour permettre le tamisage, elle était ensuite amenée au degré d'humidité le plus élevé possible, sans atteindre le point où celle-ci empêche l'émiettement facile.

Cette humidité, regardée comme la plus favorable, était, dans le cas présent :

	Eau °/o		Eau °/o
Pour la terre I	19,55	Pour la terre IV	14,60
» II	10,20	» V	13,50
» III	55,25		

Pour chaque terre, deux lots de 1 kilogramme furent additionnés de 1 gramme de phosphate de potasse. L'un d'eux reçut 2 grammes de sulfate d'ammoniaque. L'autre servait de témoin. Ces lots furent introduits dans des bocaux conserves de 2 litres, fermés d'un disque de verre simplement posé sur leur ouverture et placés dans l'étuve à 25°. Au bout de sept jours, on a dosé les nitrates formés. Voici les quantités de nitrates formés exprimées en azote nitrique par kilogramme de terre humide :

	I	II	III	IV	V
	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes
Témoin sans sulfate d'ammoniaque	0,013	0,006	0,096	0,006	0,013
Terre avec sulfate d'ammoniaque	0,295	0,013	0,507	0,070	0,077
Azote nitrifié du sulfate d'ammoniaque	0,282	0,007	0,411	0,064	0,064

L'intensité nitrifiante a donc été très différente pour chaque terre. Alors que le terreau a nitrifié près

de 0,060 gr. d'azote par 24 heures et la terre de jardin 0,040, les terres IV et V n'ont nitrifié que 0,009 gr. et la terre II n'a donné qu'une trace de nitrate.

On a refait une expérience analogue avec les mêmes terres, mais prélevées sur le terrain à la fin de novembre. Leur humidité était la suivante :

	Eau °/₀		Eau °/₀
Pour la terre I	21,85	Pour la terre IV	16,20
» II	15,42	» V	12,59
» III	53,90		

Elles ont été additionnées de 1 gramme de phosphate de potasse et 1 gramme de sulfate d'ammoniaque par kilogramme. Le dosage de l'azote nitrique a donné par kilogramme de terre :

Au bout de 48 heures :

	I	II	III	IV	V
	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes
Témoin sans sulfate d'ammoniaque	0,021	0,015	0,063	0,013	0,007
Terre avec sulfate d'ammoniaque	0,057	0,015	0,180	0,022	0,012
Azote nitrifié du sulfate d'ammoniaque	0,036	—	0,117	0,009	0,005

Au bout de 7 jours :

	I	II	III	IV	V
	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes
Témoin sans sulfate d'ammoniaque	0,024	0,019	0,067	0,011	0,006
Terre avec sulfate d'ammoniaque	0,114	0,056	0,276	0,051	0,026
Azote nitrifié du sulfate d'ammoniaque	0,090	0,037	0,209	0,040	0,020

Ces résultats confirment les premiers. Le terreau montre toujours une activité nitrifiante presque dix fois supérieure à celle des terres II, IV et V. Après lui, vient la terre de jardin I, qui a donné dans le même temps près de la moitié des nitrates formés par le terreau.

Si on se reporte aux chiffres exprimant la richesse des différentes terres en carbone humique, on voit que ce sont les terres les plus riches en humus qui ont nitrifié avec le plus d'intensité. Il semblerait donc que la matière organique du sol est favorable à la nitrification. On serait même tenté de conclure que son abondance est indispensable pour que celle-ci fût intensive. Il y avait un grand intérêt à élucider ce point.

Influence de la matière organique du sol sur la nitrification

La matière organique de la terre est normalement à un état de décomposition avancé, sous forme d'humus, et se montre alors très réfractraire aux actions microbiennes. C'est seulement à cet état, qui se rencontre dans la nature, qu'il était utile de rechercher son action au point de vue qui nous occupe.

En se rapportant à des observations déjà anciennes, on remarque que les savants qui se sont occupés des nitrières ont été frappés de l'action favorable exercée par l'abondance de l'humus. Millon (1) a même essayé d'établir une théorie chimique de la nitrification où l'humus jouait un rôle d'entraînement par sa propre combustion. Boussingault (2) a constaté que le terreau était un milieu des plus favorables à la nitrification et a montré l'analogie frappante qui existe entre la façon dont les jardiniers fabriquent le terreau et les procédés que recommandaient les salpêtriers pour l'établissement des nitrières artificielles.

Jusque dans ces dernières années, on avait admis que la matière organique est indispensable à la nitrification, mais les travaux de M. Winogradsky ont montré que les ferments qui la produisent se développaient et agissaient dans les milieux exclusivement minéraux ; bien plus, depuis les recherches de MM. Winogradsky et Oméliansky (3), on admet que ces ferments, particulièrement le ferment nitrique, sont entravés par la présence des matières organiques dans leurs milieux de culture ; ces savants, comme conclusion à leur travail, ont établi une théorie de la nitrification dans les sols, d'après laquelle il se forme d'abord de l'ammoniaque qui persiste en cet état, tant qu'il existe de la substance organique. C'est seulement quand celle-ci a disparu que la nitrification commence. Cette explication est en désaccord avec les faits, car il existe toujours dans la terre des quantités beaucoup plus grandes d'azote organique que d'azote nitrique et on n'y rencontre que des traces d'azote ammoniacal. D'un autre côté, MM. Winogradsky et Oméliansky se sont servi dans leurs recherches de substances que l'on ne rencontre jamais dans les sels normaux ; ils ont, en effet, essayé l'action sur les ferments nitriques et nitreux du glucose, de la glycérine, de la peptone, de l'asparagine, de l'urée, etc., composés qui ont joué le rôle de véritables antiseptiques. Mais en essayant l'infusion de foin, de feuilles mortes, de terreau, de crottin, ils ont constaté une action nulle ou même quelquefois une influence favo-

(1) Millon. — *Mémoires sur la nitrification en Algérie*, Comptes Rendus, t. LI.
(2) Boussingault. — *Agronomie*, t. II.
(3) *Archives des sciences biologiques russes*, t. VII, n° 3, juillet 1899.

rable. Or, ces dernières substances se rapprochent, plus que les premières, de celles que l'on peut rencontrer dans les milieux nitrifiants naturels.

Nous nous sommes bornés à chercher l'influence, sur le processus de la nitrification, de l'humus, seule forme normale de la matière organique dans la terre. L'acide humique introduit dans des solutions ammoniacales est-il ou non une entrave à la nitrification.

Dans ce but, on a extrait ce produit du terreau de jardinier, qu'on a traité par l'acide chlorhydrique pour éliminer le calcaire et mettre la matière humique en liberté, puis lavé à l'eau distillée jusqu'à disparition complète des sels de chaux. Le résidu a été mis en digestion dans l'eau ammoniacale en léger excès. Il s'est formé ainsi une solution brune que l'on a décantée et débarrassée de l'excès d'ammoniaque en l'abandonnant dans le vide en présence d'acide sulfurique. On a obtenu une solution bien neutre d'humate d'ammoniaque dans laquelle on a trouvé :

Azote ammoniacal . . . . 0,268 gr. par litre

On a préparé, d'autre part, une solution de sulfate d'ammoniaque contenant également 0,268 gr. d'azote par litre. Ces deux liqueurs ont été additionnées de sulfate de potasse, de sel marin, de sulfate de magnésie, de sulfate ferreux, suivant les indications de M. Oméliansky. On en a introduit 100 centimètres cubes dans des fioles à très large fond plat. On y a ajouté 1 gramme de carbonate de magnésie et on a ensemencé avec la même quantité de délayure de terre. Les fioles ont été mises à l'étuve à 25°, et au bout de 53 jours, on a trouvé :

	Azote nitrifié par litre
Dans la solution d'humate	0,236 gr.
» de sulfate	0,206 »

Les solutions nitrifiées d'humate n'étaient pas à ce moment complètement décolorées et on remarquait au fond de la fiole un abondant dépôt de grumeaux bruns d'humate de magnésie. La nitrification s'était donc poursuivie dans un milieu toujours très riche en matière organique et n'en avait pas été entravée. Elle a été au contraire plus rapide.

L'expérience a été recommencée avec un mode opératoire un peu différent. Des scories provenant de foyers alimentés avec la houille ont été broyées, de façon à les réduire en morceaux de la grosseur d'une noisette, et lavées à grande eau. Elles ont été placées dans deux cloches à douille, dont la tubulure ouverte était tournée vers le bas et dans lesquelles la circulation de l'air pouvait s'effectuer.

Les solutions précédentes d'humate et de sulfate d'ammoniaque ont été additionnées de 2 grammes par litre de carbonate de magnésie et ensemencées d'une manière identique avec de la délayure de terre de jardin. On les a déversées régulièrement, et par intermittences, à la surface des lits d'escarbilles qui étaient placés à l'étuve à 25°. On a ainsi développé à la surface des morceaux de scories des colonies très actives d'organismes nitrifiants. La capacité des cloches était de 1 litre et le volume des arrosages journaliers était de 20 centimètres cubes. L'expérience, commencée le 21 mars, a été suivie de jour en jour pour se rendre compte des quantités de nitre formées dans les liquides recueillis.

Voici les résultats obtenus, exprimés en grammes d'azote par litre :

		Cloche avec humate d'ammoniaque	Cloche avec sulfate d'ammoniaque
23 Mars	Azote nitreux	Quantité sensible	Absence
27 Mars	» nitreux	Quantités notables	Quantités plus faibles
27 Mars	» nitrique	Traces	Faibles traces
1er Avril	» nitreux	0,0826	0,0372
1er Avril	» nitrique	Traces	Faibles traces
25 Mai	» nitreux	0,000	0,000
25 Mai	» nitrique	0,334	0,282

A la fin de l'expérience, les liquides recueillis à la partie inférieure de la cloche recevant l'humate étaient presque complètement décolorés, mais la matière humique n'était pas détruite, car les morceaux d'escarbilles étaient recouverts d'une couche brune d'humate de magnésie. La matière humique n'a donc, à aucun moment, gêné la marche de la nitrification. Elle semblerait plutôt lui avoir été favorable; elle a surtout activé la mise en train du phénomène.

Nous avons vu plus haut que, dans les terres, la nitrification s'établit toujours avec d'autant plus de rapidité qu'elles sont plus riches en humus. Mais cette abondance de la matière organique est-elle une condition indispensable, non pas à la nitrification proprement dite, mais à une nitrification intensive, comme ces premiers résultate sembleraient le faire croire ? Il n'en est rien, car on peut transformer en nitrières intensives des terres pauvres en matière organique qui se montraient au début peu actives. Pour y arriver, il suffit d'y ajouter, au fur et à mesure de la formation du nitre, des sels ammoniacaux, de façon à maintenir, à peu près constante, la dose d'azote ammoniacal disponible.

Dans le but de définir le rôle de la matière organique dans le processus de la nitrification active, telle que nous l'avions en vue, nous avons opéré comparativement sur des terres très différentes, au point de vue de leur teneur en humus, les unes pauvres, les autres exceptionnellement riches. Ce sont les cinq terres précédemment décrites et que nous avons mises en nitrification, en les plaçant dans des conditions identiques, amenées chacune à l'état d'humidité le plus favorable.

Ces terres ont été placées dans des caisses tarées ; leur humidité était maintenue constante par des arrosages quotidiens; l'aération et l'émiettement étaient également assurés par une agitation journalière à l'aide d'un instrument en fer, simulant un labour. Les caisses étaient placées dans une chambre

dont la température était maintenue à 26-27°. A intervalles réguliers, tous les trois jours, on faisait le dosage de l'azote ammoniacal restant et, avec du sulfate d'ammoniaque, on complétait à 0 400 gr. par kilogramme de terre la dose d'azote ammoniacal ainsi maintenue constante. A intervalles plus éloignés, on contrôlait la marche de la nitrification par des dosages directs de l'azote nitrique.

Voici les résultats obtenus :

	Azote nitrique par kilogramme de terre				
	I	II	III	IV	V
	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes
5 Janvier 1905.	0,253	0,189	0,344	0,146	0,113
20 Février »	0,963	0,976	2,106	0,719	0,783
22 Mars »	1,656	1,900	2,985	1,374	1,258
24 Avril »	2,735	4,032	4,719	2,388	2,902
23 Mai »	4,879	4,686	6,741	4,141	4,045
23 Juin »	5,489	4,719	9,279	5,168	4,301
2 Août »	5,682	4,815	10,687	5,104	4,141

Si, d'après ces chiffres, on calcule le poids de l'azote nitrifié par kilogramme de terre en 24 heures dans les intervalles de deux dosages, on a les résultats suivants :

	Azote nitrifié par 24 heures et par kilogramme de terre				
	I	II	III	IV	V
	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes
Du 5 janvier au 20 février	0,0154	0,0171	0,0385	0,0125	0,0146
Du 20 février au 22 mars	0,0231	0,0308	0,0293	0,0218	0,0192
Du 22 mars au 24 avril	0,0321	0,0646	0,0522	0,0308	0,0498
Du 24 avril au 23 mai	0,0742	0,0225	0,0690	0,0604	0,0394
Du 23 mai au 23 juin	0,0197	0,0011	0,0819	0,0331	0,0083
Du 23 juin au 2 août	1,0048	0,0024	0,0340	—	—

Si nous ne considérons que le temps pendant lequel la nitrification a été active, en faisant abstraction de la période finale pour les terres dans lesquelles la formation du salpêtre s'était arrêtée ou ralentie, nous obtenons comme production journalière moyenne d'azote oxydé :

I	II	III	IV	V
0,026 gr.	0,023 gr.	0,051 gr.	0,037 gr.	0,026 gr.

Ces résultats montrent que s'il y a une supériorité constante dans le terreau, ce n'est pas cependant la proportion de matière organique du sol qui est le facteur essentiel, puisque des terres pauvres en carbone, comme les nos IV et V, ont été amenées à une activité presque aussi grande qu'une terre riche comme le n° I.

Si, au début, il y a toujours une grande différence en faveur des terres les plus humiques, elle s'atténue au bout de quelque temps. De ces observations, il résulte que le rôle accélérateur de la matière organique est surtout un rôle de début. S'il y a une différence dans l'aptitude des terres à la nitrification, c'est surtout au moment de la mise en train, car toutes les terres peuvent devenir le siège d'une nitrification intensive, à condition qu'elles soient dans un état d'humidité favorable et que leurs propriétés physiques permettent les échanges gazeux nécessaires. Mais toutes doivent passer pour cela par une période d'incubation. Il semblerait donc que les ferments qu'elles contiennent ont besoin, soit de s'adapter aux doses élevées d'ammoniaque qui leur sont offertes, soit de se multiplier en présence de cette ammoniaque, que leur fonction est de transformer en azote nitrique.

La première hypothèse est à écarter, car nous verrons par la suite que, jusqu'à une certaine dose, les sels ammoniacaux n'entravent pas la nitrification, pas plus pendant la période de préparation que pendant la période d'activité. C'est donc dans la présence en plus ou moins grande abondance des organismes nitrificateurs qu'il faut rechercher la cause des différences que l'on observe dans leur aptitude à nitrifier.

Nous avons cherché à déterminer, dans la mesure du possible, l'abondance des organismes nitrificateurs préexistants dans les diverses terres que nous avons essayées. Dans ce but, nous avons mis en présence d'un milieu nitrifiable abondant, de petites quantités, rigoureusement pesées, de ces terres et nous avons dosé la quantité de nitre produite en un temps donné. En considérant surtout la première période, celle où la pullation des organismes ne s'est pas encore faite, on pouvait espérer que les organismes préexistants entraient seuls en jeu et que le nitre formé pouvait servir de mesure à leur nombre.

Dans des fioles à fond plat, on a introduit 100 centimètres cubes d'une solution contenant : 0,05 gr. de sulfate d'ammoniaque, soit 0,0105 gr. d'azote ammoniacal, 0,025 gr. de phosphate de potasse, 0,025 gr. de sel marin, 0,250 gr. de carbonate de magnésie.

On a ensemencé avec des quantités pesées des terres prélevées fin novembre dont il a déjà été ques-

tion plus haut et on a suivi la marche de la nitrification, pour saisir le moment où le dosage était possible. Voici les résultats de cette expérience :

Numéros d'ordre	Numéros des terres	Poids de terre ayant servi à l'ensemencement	Durée de la nitrification	Azote nitrifié
1	I	1 gramme	10 jours	0,0042 gr.
2	I	3 »	10 »	0,0050 »
3	III	1 »	10 »	0,0059 »
4	III	3 »	10 »	0,0086 »
5	IV	1 »	10 »	0,0004 »
6	IV	3 »	10 »	0,0019 »
7	V	1 »	10 »	0,0005 »
8	V	3 »	10 »	0,0037 »
9	V	5 »	10 »	0,0056 »

Contrairement à ce qu'on s'attendait à constater, il n'y a pas proportionnalité entre les poids d'une même terre introduits (et par suite la quantité de semence qu'ils apportent) et les poids correspondants de l'azote nitrifié. Cependant, ces résultats permettent de considérer ce procédé comme suffisant pour comparer dans diverses terres l'activité nitrifiante.

Nous avons contrôlé les chiffres précédents par une autre série d'expériences analogues, dont voici les résultats :

Désignation des terres	Poids de terre d'ensemencement	Durée de la nitrification	Azote nitrifié		
			Azote nitreux	Azote nitrique	Azote nitrifié total
			grammes	grammes	grammes
Terreau III	1 gramme	5 jours	0,00057	traces	0,00057
» III	3 »	5 »	0,00160	0,00077	0,00237
» III	5 »	5 »	0,00071	0,00218	0,00289
Terre I	1 »	9 »	0,00109	traces	0,00109
» I	5 »	9 »	0,00122	0,00302	0,00424
» V	1 »	9 »	0,00006	0,00051	0,00057
» V	3 »	9 »	0,00026	0,00218	0,00244
Terre de bergerie (1) . .	1 »	5 »	0,00064	0,00221	0,00285
» » . . .	3 »	5 »	0,00051	0,00342	0 00393

La terre ne jouant ici qu'un rôle d'ensemencement, les quantités d'azote oxydé en un court temps sont évidemment fonction du nombre d'organismes existant dans la terre introduite, mais il n'y a pas proportionnalité. La semence introduite dans les fioles n'était pas en quantité suffisante pour opérer une nitrification immédiatement active. Comme dans tous les cas où l'on ensemence de cette façon, on observe d'abord une période d'incubation pendant laquelle la nitrification est presque nulle, puis les nitrites apparaissent, et l'ammoniaque disparait rapidement. C'est la phase de multiplication du ferment nitreux, pendant laquelle le ferment nitrique, dont le développement est plus lent dans les solutions ammoniacales, ne forme que de petites quantités de nitrates, qui sont d'autant plus minimes que la semence introduite est moins abondante.

En suivant, pour ainsi dire, pas à pas, ces phénomènes par des essais qualitatifs, on peut saisir le moment où l'azote nitrique devient assez abondant pour être dosé, en restant toutefois dans la période qui précède celle de la multiplication rapide du ferment nitrique,laquelle se produit à la suite de la disparition de l'ammoniaque. La quantité d'azote nitrique formé pendant cette première période peut servir, mieux que celle de l'azote nitreux, à mesurer l'intensité de l'ensemencement. On s'en rend bien compte par l'examen des chiffres du tableau précédent, en considérant ceux qui se rapportent à la même terre, dont on a pris des poids différents. Il y a sensiblement proportionnalité entre ces poids et ceux du nitrate formé.

Sans donner à ces résultats plus de valeur qu'ils ne méritent, ils montrent cependant, dans leur ensemble, qu'il y a bien entre les terres les différences que nous supposions au point de vue de l'intensité de leur ensemencement. Le terreau et, après lui, la terre I ont provoqué des nitrifications plus rapides que les autres terres. Quant à la terre de bergerie, elle a paru être plus riche encore en ferments, malgré sa pauvreté en matière organique. Mais c'était une véritable terre de nitrière, car elle contenait déjà 1 gramme par kilogramme d'azote nitrique et les organismes avaient pu y prendre un grand développement à la faveur des matières azotées mises à leur disposition et provenant du fumier qui la recouvrait.

Dans une autre expérience, on a mis en parallèle du terreau très riche en matière organique, contenant 17,57 % de carbone, et très apte à la nitrification, et la terre argilo-calcaire nº V, pauvre en matière organique, ne contenant que 1,52 % de carbone.

Ces deux terres ont été stérilisées par un chauffage à l'autoclave à 102-105°, pendant 3/4 d'heure, dans des flaçons à moitié pleins, bouchés avec de la ouate. Après le chauffage, on les a additionnées aseptiquement de 2 grammes de sulfate d'ammoniaque par kilogramme.

(1) Terre prélevée dans le sol d'une bergerie occupée par les moutons depuis trois ans, pauvre en matières organiques.

Deux flacons de terreau stérilisé ont été ensemencés, l'un avec 1 % du même terreau vivant, c'est-à-dire non stérilisé, l'autre avec 1 % de la terre V vivante.

De même, deux flacons de la terre V stérilisée ont été ensemencés, l'un avec 1 % de terreau vivant, l'autre avec 1 % de la terre V vivante, et ensuite placés dans une chambre à 24°.

Ces ensemencements croisés ont donné, au bout de 21 jours, les résultats suivants :

	Terreau stérilisé ensemencé		Terre V stérilisée ensemencée	
	Avec terreau vivant	Avec terre V vivante	Avec terreau vivant	Avec terre V vivante
	grammes	grammes	grammes	grammes
Azote nitreux formé	0,003	0,003	traces	traces
» nitrique	0,222	0,018	0,061	0,001
Azote total nitrifié	0,225	0,021	0,061	0,001

On voit que, dans cette période initiale, le terreau stérilisé, ensemencé de terreau, a mieux nitrifié que la terre V stérilisée, ensemencée de terreau ; de même la terre V ensemencée de terreau a mieux nitrifié que la même terre ensemencée de terre V. La matière organique de la terre joue donc un rôle favorable. Mais en examinant les deux terreaux, où la matière organique était également abondante, on voit que ce n'est pas celle-ci qui a la grande part dans l'activité de la nitrification, mais bien la terre d'ensemencement, c'est-à-dire l'apport des organismes. Dans la terre V, c'est encore l'apport de la semence qui joue le rôle prépondérant. Si la composition de la terre a manifestement une action et s'il est bien démontré que c'est elle qui contient le plus de matière humique qui est la plus active, il n'en est pas moins vrai que c'est une action secondaire et que c'est la nature du ferment, ou son abondance, qui a la grande part dans la rapidité de la production des nitrates, tout au moins dans la période initiale. Cette période initiale, fort différente de celle qui la suit et qui alors correspond à un régime permanent, paraît surtout être caractérisée par une multiplication ou une adaptation des organismes nitrifiants, qui d'une activité si différente au début, finissent par agir de la même manière au bout de quelque temps. Nous en avons un exemple dans la suite de l'expérience dont nous venons de parler : après la détermination du nitrate formé au bout de 21 jours, chacune de ces terres a été additionnée d'une nouvelle quantité de sulfate d'ammoniaque, correspondant à celle qui avait été nitrifiée, de façon à rétablir la proportion initiale d'azote ammoniacal. Puis les flacons ont été replacés à une température de 24°, pendant 82 jours. Au bout de ce temps, la terre V, ensemencée avec de la terre V vivante, dont la nitrification avait été nulle dans la première période, contenait 0,499 d'azote nitriqu ; elle avait donc acquis, au bout d'un certain temps, une activité comparable à celle des terres qui avaient nitrifié abondamment dès le début.

Dans une autre série d'expériences, nous avons voulu mettre en relief l'importance de la préexistence des organismes nitrificateurs, vivaces et adaptés au milieu, au point de vue de la rapidité de la nitrification. Nous avons encore opéré sur la série des cinq terres-types précédemment employées, et, en plus, sur une terre de bergerie.

Une terre franche, convenablement humectée, a été stérilisée en la chauffant deux fois de suite, à 12 heures d'intervalle, et pendant une demi-heure chaque fois, à la température de 110°. Elle a reçu ensuite 2 grammes de sulfate d'ammoniaque par kilogramme. On l'avait placée dans des bocaux et on l'a ensemencée dans les conditons suivantes :

Les terres qui ont servi à l'ensemencement étaient les cinq terres en question et la terre de bergerie. D'un côté, ces terres étaient restées dans leur état primitif, telles qu'on les avait prélevées sur les lieux et avant leur humidité naturelle. De l'autre, ces mêmes terres avaient été pendant une période de plusieurs mois soumises à une nitrification intensive par l'addition graduelle et continue de sulfate d'ammoniaque. Dans les premières, les organismes nitrifiants n'ayant pas leurs fonctions à remplir sont restés à l'état latent, tels qu'ils étaient dans le sol lui-même. Dans les autres, au contraire, régulièrement additionnées de sel ammoniacal, ils avaient travaillé énergiquement, s'étaient adaptés au milieu, et multipliés au cours de leur fonctionnement même. On avait ainsi comparativement des terres normales, et les mêmes terres transformées en nitrières et pouvant être regardées comme de véritables pieds de cuve pour l'ensemencement des milieux nitrifiants.

L'ensemencement a été fait à raison de 1 de la terre semence pour 100 de la terre à ensemencer.

L'expérience a duré du 1er mai au 5 juin 1906 ; voici les résultats qui ont été obtenus, toutes corrections faites pour l'azote nitrique préexistant dans les milieux en présence.

Numéros des terres servant à l'ensemencement	Azote nitrique par kilogramme		Numéros des terres servant à l'ensemencement	Azote nitrique par kilogramme	
	Ensemencé avec terre naturelle	Ensemencé avec terre changée en nitrière		Ensemencé avec terre naturelle	Ensemencé avec terre changée en nitrière
	grammes	grammes		grammes	grammes
I.	0,004	0,272	IV.	0,005	9,202
II.	0,005	0,168	V.	0,002	0,136
III.	0,009	0,509	Terre de bergerie	0,066	0,220

On voit quelles énormes différences existent dans les proportions de nitre formé suivant que l'ensemencement a été fait avec la terre naturelle ou la terre ayant été le siège d'une nitrification énergique. Avec les premières, elle a été presque nulle. Avec les autres, elle a été très accentuée ; le n° III correspondant au terreau a même nitrifié intégralement l'ammoniaque qu'il avait à sa disposition.

Une remarque doit cependant être faite pour la terre de bergerie. Celle-ci, en effet, même à l'état naturel, a déterminé une nitrification d'une certaine activité. C'est qu'une terre de bergerie est déjà, par elle-même, une nitrière, recevant les matériaux nitrifiables des déjections animales, et l'anomalie qu'elle parait présenter vient en réalité confirmer la thèse que nous produisons ici.

On voit donc quel intérêt considérable il y a à introduire, dans les milieux terreux destinés à former des nitrières, une certaine quantité de matériaux d'une nitrière déjà en pleine activité pouvant être regardée comme un pied de cuve. De nouveaux dosages, effectués 15 jours après les premiers, ont donné :

Numéros des terres servant à l'ensemencement	Azote nitrique par kilogramme		Numéros des terres servant à l'ensemencement	Azote nitrique par kilogramme	
	Ensemencé avec terre naturelle	Ensemencé avec terre changée en nitrière		Ensemencé avec terre naturelle	Ensemencé avec terre changée en nitrière
	grammes	grammes		grammes	grammes
I.	0,004	0,486	IV.	0,003	0,483
II.	0,003	0,500	V.	0,003	0,485
III.	0,018	0,524	Terre de bergerie	0,295	0,616

Ces résultats accentuent les précédents. Ils eussent encore été plus frappants si, dans les lots ensemencés avec des parcelles de nitrières en activité, on avait remplacé l'ammoniaque disparue, la totalité de celle-ci ayant été nitrifiée.

En l'absence d'ammoniaque disponible, les organismes provenant des nitrières n'ont pas pu manifester toute l'énergie dont ils étaient capables.

Comme conclusion de ces observations, nous sommes conduits à admettre :

1° Que sous la forme d'humus, la matière organique, quelle que soit son abondance, n'entrave pas la nitrification ; qu'elle lui est plutôt favorable.

2° Que cette abondance n'est pas cependant une condition indispensable, puisque des terres pauvres en matières organiques peuvent être graduellement amenées à une nitrification intensive.

3° Que la matière humique paraît agir favorablement sur la multiplication des organismes et que, d'une manière générale, une terre est d'autant plus chargée d'organismes actifs et plus apte à entrer en nitrification rapide qu'elle contient plus d'humus.

Ces constatations nous ont amenés à rechercher si la tourbe, qui est un milieu extrêmement riche en matières organiques et humiques, pouvait être substituée au terreau pour former des nitrières. Mais il n'était pas probable que la tourbe apportât avec elle des ferments aussi vivaces ni aussi actifs que ceux du terreau.

Au sein de la tourbière, la nitrification est nulle, aussi n'y trouve-t-on jamais que des traces de nitrates. La tourbe n'est cependant pas dépourvue de ferments nitrificateurs.

MM. Müntz et Aubin (1) ont prélevé au sommet du Pic du Midi une terre vierge formée sur place dans les anfractuosités des rochers par l'action des agents atmosphériques et de la végétation, formant un terreau acide, véritable terre de tourbière. Elle contenait des ferments nitrificateurs, de même, d'ailleurs, que toutes les terres de ces altitudes, qu'elles soient recouvertes de neige pendant de longs mois, ou qu'elles soient maintenues à l'abri des apports atmosphériques par les roches sédimentaires depuis des siècles.

On trouve ces organismes vivants dans toutes les tourbières, où cependant la nitrification ne peut pas se produire. M. Chuard (2) a constaté leur existence dans des tourbes mousseuses de surface, qui deviennent spontanément le siège d'une nitrification assez active lorsqu'elles sont extraites de la tourbière. Nous-mêmes, dans toutes les tourbes que nous avons examinées, nous avons toujours constaté, par un ensemencement dans des milieux nitrifiables stériles, la présence des ferments nitrificateurs, qui n'attendent pour entrer en fonctions que le moment où les conditions favorables à la nitrification peuvent se présenter. Ces organismes semblent pouvoir ainsi se maintenir pendant des siècles, sans remplir leur rôle spécial. On peut se demander s'ils n'en remplissent pas d'autres, en attendant les modifications du milieu qui leur permettent de manifester leur extraordinaire vitalité.

L'absence d'oxygène même n'est pas pour eux une cause de destruction, comme le montre l'expérience suivante :

De la terre de jardin, riche en matière organique, a été conservée du 5 février au 20 octobre, soit pendant 257 jours, noyée et recouverte d'une couche d'eau, dans un flacon plein et bouché. Dans ces conditions, l'oxygène a disparu rapidement et la vie anaérobie seule était devenue possible. Le 20 octobre, on a évacué l'eau surnageant et on a prélevé aseptiquement au sein de la terre des échantillons de 0,5 gr. environ, qu'on a ensemencés dans des fioles à large fond plat contenant un liquide nitrifiable stérile. Le 5 décembre, on a constaté que l'azote ammoniacal s'était complètement transformé en azote nitrique. Les ferments nitrificateurs avaient donc résisté à l'asphyxie.

(1) Rapport sur des recherches de chimie appliquée à la science agricole et à la météorologie, exécutées au Pic du Midi (in *Bulletin du Ministère de l'Agriculture*, **1883**, p. 43).

(2) *Comptes Rendus*, t. CXIV, p. 181.

Mais si ces organismes sont présents dans les tourbes, et aptes à reprendre leur fonction dès que le milieu leur devient favorable, ont-ils, dès le début, la vitalité que présentent les organismes déjà en pleine activité, pris dans un milieu nitrifiant ? C'est ce que nous avons recherché par l'expérience suivante :

Des tourbes diverses, l'une I, compacte, de fond, des marais d'Andryes (Yonne), l'autre II, plus mousseuse, de surface, des mêmes marais, et enfin une tourbe III, très spongieuse, de Hollande, exploitée pour servir de litière aux animaux domestiques, desséchée préalablement en vue du transport et de la conservation. Nous y avons incorporé assez de carbonate de chaux pour en faire un milieu nitrifiable et ensuite du sulfate d'ammoniaque, et nous avons suivi les progrès de la nitrification, qui s'y est établie, grâce exclusivement aux organismes préexistants de la tourbe. Comparativement, nous avons opéré avec les mêmes tourbes, ensemencées avec une parcelle de terreau en pleine nitrification :

Voici les résultats obtenus :

	Azote nitrique par kilogramme					
	Tourbe I		Tourbe II		Tourbe III	
	Non ensemencée	Ensemencée	Non ensemencée	Ensemencée	Non ensemencée	Ensemencée
22 février, début	traces	traces	traces	traces	—	—
23 mars	0,041	0,918				
9 avril	0,340	2,095	0,528	2,283	1,139	2,449

La nitrification est donc très lente à s'installer dans les tourbes non ensemencées, mais elle arrive cependant, au bout d'un certain temps, à retrouver une plus grande activité sans apport d'organismes étrangers.

Les tourbes se comportent donc sous ce rapport comme le font les terres elles-mêmes, auxquelles l'aliment nitrifiable fait défaut, et où les organismes sont à un certain degré d'engourdissement, qui disparaît graduellement lorsqu'on les alimente en sels ammoniacaux.

Mais, toujours, l'introduction d'une semence vivace prélevée sur une nitrière en activité a considérablement augmenté l'activité nitrifiante et, en pratique, cette opération peut être considérée comme indispensable pour éviter les longueurs de la mise en train.

Si la matière organique intervient dans la nitrification, en facilitant la multiplication des organismes, elle donne en outre à la terre une très grande capacité pour l'eau, mais elle n'intervient pas, comme on l'a cru très longtemps, par une action d'entraînement dans le processus de l'oxydation.

En effet, dans une nitrière active, on ne constate pas sa disparition rapide par combustion. En voici un exemple :

Du terreau de jardinier dans lequel on a entretenu par des additions de sulfate d'ammoniaque une nitrification intensive du mois de mars 1905 au mois de février 1906 et qui, au début, contenait 16,95 $^0/_0$ de carbone organique, en dosait 16,85 au bout de ces onze mois, pendant lesquels 5,500 gr. d'azote ont été oxydés par kilogramme. L'oxygène s'est donc porté sur l'azote et non sur le carbone et la combustion des humates a été insignifiante. S'il s'en est produit une, elle a été compensée par la formation d'une nouvelle matière organique due à l'assimilation du carbone minéral, par les ferments eux-mêmes.

Dans le terreau placé dans les conditions ordinaires, un grand nombre d'organismes, et principalement les moisissures, agissent sur la substance humique comme agents de combustion et la font disparaître à l'état d'acide carbonique. Mais, lorsque par rapport de sels ammoniacaux, le terreau est transformé en une nitrière active, les organismes nitrifiants paraissent être les seuls maîtres du terrain et annihiler complètement l'action des autres microorganismes. Ceux-ci ne peuvent plus alors brûler la matière organique et c'est pour cette raison que nous retrouvons dans la nitrière la totalité de la matière carbonée qui y existait primitivement.

Les substances humiques n'interviennent guère davantage en tant que matière azotée fournissant de l'ammoniaque pour la production des nitrates. Dans tous les essais où nous avons conservé une terre, un terreau ou une tourbe sans addition de sel ammoniacal pour déterminer la proportion du nitrate attribuable aux éléments du milieu terreux lui-même, nous n'avons constaté qu'une production de nitrate très faible, en tous cas négligeable, par rapport à celle que fournirait pendant le même temps le même sel ammoniacal.

Les terres-types qui ont servi aux recherches précédentes, laissées sans addition de sel ammoniacal du 26 décembre 1905 au 21 mars 1906, maintenues humides, et remuées d'une façon très régulière, ont donné :

	Azote nitrique par kilogramme		Azote nitrifié en 85 jours		Azote nitrique par kilogramme		Azote nitrifié en 85 jours
	Le 26 décembre 1905	Le 21 mars 1906			Le 26 décembre 1905	Le 21 mars 1906	
	grammes	grammes	grammes		grammes	grammes	grammes
I. Terre de jardin riche en humus . . .	0,022	0,077	0,055	III. Terreau de jardinier.	0,071	0,244	0,173
II. Terre silico-calcaire.	0,019	0,038	0,019	IV. Terre argileuse . .	0,019	0,032	0,013
				V. Terre calcaire . .	0,009	0,026	0,017

Avec la tourbe additionnée de calcaire, c'est-à-dire placée dans les conditions les plus favorables, on obtient des résultats analogues :

	Durée de la nitrification	Azote nitrifié par kilogr.		Durée de la nitrification	Azote nitrifié par kilogr.
	jours	grammes		jours	grammes
Tourbe compacte de l'Yonne. .	257	0,016	Tourbe mousseuse de la Somme.	175	0,051
Tourbe mousseuse de l'Yonne .	257	0,038	Tourbe compacte de la Somme.	175	0,026
Tourbe très mouss^se de Hollande	257	0,016			

L'azote humique des tourbes noires très compactes de fond est donc à peu près inerte vis-à-vis des microorganismes. Celui des tourbes mousseuses de surface est un peu mobilisable, bien que, pour le sujet qui nous occupe, la quantité de nitre qu'il faut lui attribuer soit négligeable.

On peut faire cette objection que, dans ces essais, les ferments nitrificateurs sont peu actifs. Nous y avons répondu en faisant l'expérience suivante, qui a porté sur du terreau, une tourbe mousseuse de la Somme, une tourbe compacte de la Somme, ces deux tourbes broyées, humectées et additionnées de carbonate de chaux fin.

Une série a été mise en nitrification sans aucune addition de ferment étranger. Une autre a été au préalable ensemencée avec 1 % de terreau en voie de nitrification intensive.

Une troisième et une quatrième séries ont été stérilisées par un chauffage à 110-115°, puis ensemencées, l'une avec du terreau ordinaire, l'autre avec du terreau en pleine nitrification. Au bout de 128 jours, on a dosé l'azote nitrifié :

	Azote nitrifié (1) par kilogramme			
	Non stérilisé		Stérilisé	
	Non ensemencé	Ensemencé avec 1 % de terreau nitrifiant intensivement	Ensemencé avec 1 % de terreau ordinaire	Ensemencé avec 1 % de terreau nitrifiant intensivement
	grammes	grammes	grammes	grammes
Terreau	0,411	0,434	0,558	0,626
Tourbe mousseuse	0,088	0,125	0,158	0,151
Tourbe compacte	0,152	0,164	0,293	0,260

Le chauffage a mobilisé un peu d'azote ; mais les quantités d'azote organique nitrifiées dans un cas comme dans l'autre sont faibles, du moins si on les compare à celles de l'azote ammoniacal qui pourraient être oxydées dans le même temps et dans les mêmes conditions. Même des ferments très actifs n'ont pas eu prise sur cet azote humique, pas plus que les ferments qui existaient primitivement dans les matériaux mis en expérience. Quelle que soit la richesse d'un milieu terreux en azote organique, il ne faut donc pas compter sur celle-ci pour fournir un appoint notable à la formation des nitrates.

Influence de la température

Dans les nitrières artificielles, on ne se préoccupait guère de la température, qui est cependant un facteur essentiel dans le processus de la nitrification.

Tous les phénomènes biologiques sont compris entre des limites de température peu écartées et le maximum d'effet est généralement situé à un point précis.

Dans leurs premières études sur la nitrification (2) par les ferments organisés, MM. Schlœsing et Müntz avaient montré que, dans un milieu liquide, l'intensité nitrifiante, presque nulle, à 5°, augmentait graduellement et assez rapidement jusqu'à 37°, et qu'à partir de ce moment il y avait une décroissance rapide, puis un arrêt complet à 55°.

Ces résultats n'ont pas été contredits et sont généralement admis. Pourtant, il nous a semblé utile de rechercher si une masse terreuse, comme celle qui forme les nitrifières artificielles, avait son maximum d'intensité à cette même température. Le sol est un milieu des plus complexes, habité par des organismes divers et multiples, dont les effets biologiques peuvent être antagonistes. A côté des ferments nitrificateurs, fabriquant du nitre aux dépens de l'ammoniaque, se trouvent de nombreuses espèces de moisissures et de bactéries, qui ont une tendance à s'emparer de l'ammoniaque introduite et du nitre formé, pour leur propre multiplication, et les transforment ainsi en azote organique.

Ces organismes peuvent encore produire des phénomènes de combustion qui éliminent l'azote à l'état gazeux. Quand les conditions s'y prêtent, ils jouent en outre le rôle de dénitrificateurs, c'est-à-dire qu'ils enlèvent l'oxygène qui avait été fixé sur l'azote. Ils peuvent ainsi le déverser dans l'atmos-

(1) Corrigé de l'azote nitrique introduit par la semence.
(2) *Comptes Rendus*, LXXXIX, p. 1074.

phère, soit à l'état libre, soit à l'état de composés moins oxygénés, ou même le faire retourner à l'état ammoniacal. Dans l'établissement des nitrières, on ne saurait penser à opérer dans des milieux stérilisés où les ferments nitrificateurs seraient cultivés à l'état de pureté. Il faut compter avec tous ces organismes étrangers et opérer sur ce milieu complexe, en se bornant à favoriser l'action des organismes produisant le nitre.

Pour déterminer l'influence de la température, nous avons donc opéré sur la terre vivante, telle que la nature nous la présente. Le procédé que nous avons employé a consisté à incorporer à diverses terres, amenées à un état d'humectation convenable, une proportion déterminée de sulfate d'ammoniaque, et à les placer daus des conditions de température différentes et fixes, pour observer au bout d'un même temps la proportion de nitre formé.

Nous donnons en détail la description des appareils employés et du mode opératoire, celui-ci ayant été étudié d'une façon particulière et nous semblant pouvoir convenir pour des recherches analogues.

Les terres en expérience étaient placées dans des flacons plongés dans des bains-marie réglés à des températures maintenues constantes. On les aérait en les faisant traverser par un volume d'air, toujours le même, qu'on avait saturé d'eau, pour éviter leur dessiccation.

Les terres étaient au nombre de cinq. Pour les contenir, nous avions réuni, dans chaque bain-marie, cinq flacons de 750 centimètres cubes de capacité, disposés comme l'indique la figure 1.

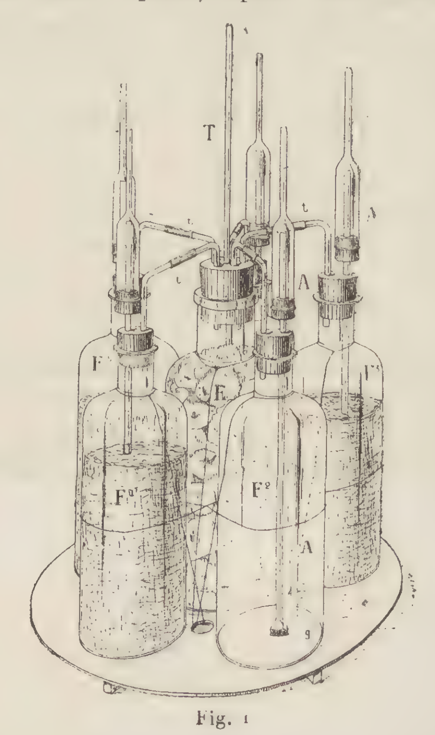


Fig. 1

Ces flacons, F^1, F^2, F^3, F^4, F^5, étaient groupés autour d'un autre E, contenant des fragments d'éponge imprégnés d'eau et destinés à saturer de vapeur d'eau, à la température du bain-marie, l'air qui servait à renouveler l'atmosphère des flacons F. Ce courant d'air arrivait par le tube T, émergeant de l'eau du bain-marie, et il était distribué à chacun des flacons F par les tubes *t* qui débouchaient dans leur partie supérieure.

L'aspiration se faisait par le tube A plongeant au fond des flacons F. Afin d'éviter l'obstruction de ce dernier par les particules terreuses, on le terminait par un évasement en entonnoir, fermé par un morceau de gaze *g*. Il y avait à craindre que l'air saturé de vapeur d'eau à une température relativement élevée ne condense cette humidité sur les parois des tubes au contact de l'air ambiant plus froid. L'eau condensée, en venant couler sur la gaze et la terre, aurait pu imperméabiliser la première et augmenter l'humidité de la seconde. Pour éviter cet inconvénient, on avait interposé les petites allonges A destinées à recueillir l'eau de condensation.

L'aération était produite à l'aide de trompes à perle, dont on avait réglé l'alimentation en eau et le débit en air par un dispositif semblable à celui qui est indiqué par la figure 2. Ces trompes étaient au nombre de cinq (I, II, III, IV et V). La trompe I était reliée par une canalisation de tubes de caoutchouc et de verre à T aux flacons F de tous les bains-marie, contenant la même terre 1. En temps ordinaire, la communication entre les trompes et les flacons était interceptée à l'aide de pinces et les trompes marchaient à vide. Quand on ouvrait la pince correspondant à l'un des flacons, le courant d'air passait par ce dernier. En ouvrant successivement les pinces des flacons F^1, pendant le même temps, on faisait donc passer dans chacun d'eux, des volumes d'air égaux, et on plaçait les terres qu'ils contenaient dans les conditions les plus comparables d'aération. Les autres trompes II, III, IV et

V communiquaient de même avec les flacons F^2, F^3, F^4, F^5, et assuraient l'égale aération des terres II, III, IV et V. Cette opération était faite deux fois par jour. Chaque flacon était aéré pendant 5 minutes chaque fois, et les trompes étaient réglées de façon que pendant ce temps il passait un litre d'air. La capacité des flacons étant de 750 centimètres cubes, et le poids de terre que l'on y introduisait étant de 300 grammes, on pouvait considérer l'aération ainsi faite comme suffisante.

Ces terres appartenaient à des types très différents. La terre I était très humifère, de nature tourbeuse, riche en matière organique, provenant d'une vallée creusée dans des sols très argileux appartenant à l'étage de l'argile plastique. Aussi était-elle très argileuse. La terre II, prélevée au pied d'une falaise de craie sénonienne, était très calcaire. La terre III était très argileuse et provenait de terrains tirant leur origine de l'argile plastique, mais elle contenait peu d'humus. La terre IV, siliceuse, provenait de l'étage des sables nummulitiques. Enfin, la terre V était une terre franche, riche en humus, un peu argileuse, des alluvions modernes de la rivière d'Oise. Toutes ces terres, sauf IV, étaient naturellement calcaires et faisaient une forte effervescence avec les acides. La terre IV, qui ne contenait que quelques millièmes de carbonate de chaux, a été additionnée de 5 °/₀ de blanc de Meudon finement pulvérisé.

Ces terres furent émiettées en évitant toute dessiccation ; on les tamisa au tamis de 2 millimètres pour leur donner une parfaite homogénéité, après les avoir amenées au degré d'humidité qui, apprécié à la main, paraissait le plus favorable à la nitrification. On en pesa des lots de 300 grammes qu'on additionna de 0,45 gr. de sulfate d'ammoniaque, soit 1,5 gr. par kilogramme, incorporé par un mélange très intime. Cette terre fut introduite dans les flacons F de l'appareil décrit précédemment. Il y eut 6 séries de ces flacons qui furent placés dans 6 bains-marie réglés aux températures suivantes : 19, 24, 29, 34, 39 et 44°.

On avait au préalable déterminé l'humidité des terres en expérience, ainsi que l'azote nitrique qu'elles contenaient déjà :

	Humidité °/₀	Azote nitrique (Gramme par kilogramme)		Humidité °/₀	Azote nitrique (Gramme par kilogramme)
I	28,11	0,046	IV	11,54	0,006
II	16,37	0,041	V	14,85	0,033
III	14,11	0,047			

Cette expérience a duré du 10 au 21 juillet, soit 11 jours, pendant lesquels l'aération des terres fut régulièrement faite. Les proportions d'azote nitrifié pendant ce temps ont été les suivantes :

Températures	Azote nitrifié par kilogramme				
	I	II	III	IV	V
Degrés	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes
19	0,110	0,140	0,107	0,161	0,016
24	0,120	0,157	0,138	0,133	0,013
29	0,126	0,154	0,112	0,171	0,020
34	0,076	0,051	0,084	0,071	0,025
39	0,067	0,019	0,052	0,025	0,012
44	0,040	0,011	0,063	0,009	— 0,011

A part quelques anomalies, on voit très nettement dans ces résultats, et pour toutes les terres, que l'optimum de la température n'a pas été aux environs de 36°, qu'il est au contraire bien inférieur et compris entre 24° et 29°, quelquefois plus près du premier chiffre, comme dans le cas de la terre très humifère, quelquefois plus près du second ; qu'à la température de 34°, il y a déjà un ralentissement considérable qui s'accentue à 39° et plus encore à 44°.

D'autres expériences, conduites d'une façon identique, ont été faites avec des terres un peu différentes :

I. Terre de jardin (alluvion moderne de vallée) riche en humus. — II. Terre silico-calcaire (calcaire grossier et sables numulitiques). — III. Terreau de jardinier calcaire. — IV. Terre argileuse (limon de plateaux). — V. Terre calcaire (sénonien). — Amenées sensiblement à leur optimum d'humidité, elles furent émiettées et tamisées pour les rendre bien homogènes. On en pesa des lots de 300 grammes, auxquels on incorpora, par un mélange aussi parfait que possible, 0,3 gr. de phosphate de potasse et 0,6 gr. de sulfate d'ammoniaque.

Les dosages de l'humidité et de l'azote nitrique préexistant ont donné :

	Humidité °/₀	Azote nitrique (Gramme par kilogramme)		Humidité °/₀	Azote nitrique (Gramme par kilogramme)
I	22,51	0,024	IV	16,86	0,011
II	16,08	0,019	V	13,25	0,006
III	54,56	0,067			

Les températures ont été maintenues sensiblement constantes à l'aide de régulateurs, relevées deux fois par jour, afin d'avoir le maximum, le minimum et la moyenne.
Voici ce qui a été trouvé pour la durée de l'expérience :

	Maximum	Minimum	Moyenne		Maximum	Minimum	Moyenne
A	15°	14°	14°,3	D	30°,5	29°,5	29°,2
B	19°,5	17°	18°,5	E	36°	35°,5	30°,8
C	24°,5	23°,5	23°,9	F	42°	41°,5	41°,6

L'expérience a duré du 12 au 20 décembre, soit 8 jours.
Voici les résultats obtenus au bout de ce temps en azote nitrifié par kilogramme :

	I	II	III	IV	V		I	II	III	IV	V
	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes		grammes	grammes	grammes	grammes	grammes
A. — 14°,3 . .	0,038	0,016	0,128	0,001	0,003	D. — 29°,9 . .	0,117	0,106	0,270	0,059	0,026
B. — 18°,5 . .	0,066	0,039	0,312	0,027	0,016	E. — 35°,4 . .	0,082	0,022	1,005	0,033	0,013
C. — 23°,9 . .	0,088	0,071	0,379	0,053	0,023	F. — 41°,6 . .	0,005	0,006	—0,067	0,014	0,010

Si nous laissons de côté le terreau n° III, que nous examinerons à part, nous voyons très nettement l'optimum situé aux environs de 30°, plutôt un peu en-dessous, car il se rapproche plus du chiffre inférieur de 24° que du chiffre supérieur de 36° ; à cette dernière température, il se produit un ralentissement considérable, qui s'accentue davantage, lorsqu'on dépasse 41°. Ces chiffres nous conduisent à admettre que l'optimum de température pour les terres se trouve un peu au-dessous de 30°.

Pour le terreau, il ne s'est pas comporté de la même façon ; nitrifiant très énergiquement, même à des températures peu élevées, il avait atteint son maximum à 24° et, à ce moment, il avait nitrifié la plus grande partie de l'ammoniaque qui lui a été incorporée. A 30°, il y a un ralentissement très notable. A 36°, la nitrification est presque nulle et vers 42°, on ne trouve plus aucune trace de nitrate, celui même qui préexistait dans le terreau ayant disparu. Ces résultats montrent que le terreau, probablement à cause de sa grande richesse en matière organique, ne se comporte pas comme les terres proprement dites, que son maximum d'activité est situé aux environs de 24° ; que la nitrification se ralentit rapidement au-dessus de cette température pour devenir ensuite complètement nulle et arriver même à la dénitrification.

En se servant du terreau pour établir des nitrières, il conviendrait de maintenir la température aux environs de 24°.

Ces expériences ont été continuées et le 30 décembre, soit 10 jours après la première expérience, on a *procédé à un nouvel examen ; on a alors obtenu les résultats suivants :*

	Azote nitrifié par kilogramme						Azote nitrifié par kilogramme				
	I	II	III	IV	V		I	II	III	IV	V
	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes		grammes	grammes	grammes	grammes	grammes
A. — 14°,3 . .	0,088	0,125	0,379	0,059	0,026	D. — 29°,9 . .	0,390	0,385	0,154	0,252	0,331
B. — 18°,5 . .	0,229	0,244	0,411	0,140	0,077	E. — 35°,8 . .	0,322	0,167	0,093	0,101	0,215
C. — 23°,9 . .	0,338	0,363	0,331	0,259	0,295	F. — 41°,6 . .	0,146	0,010	—0,067	0,030	0,026

Ici encore, nous voyons pour les terres proprement dites, le maximum d'intensité situé entre 24 et 30°, avec une décroissance marquée à partir de cette dernière température.

Cependant ici, probablement par suite d'une acclimatation graduelle des organismes au milieu, à 36° encore il y a une nitrification très sensible. Vers 42°, sans être entièrement arrêtée, elle est beaucoup plus faible.

Cette expérience nous confirme donc encore dans la conviction que les nitrières terreuses ont leur maximum d'intensité situé entre 24 et 30°, et non à des températures plus élevées, comme on aurait pu le penser.

Pour le terreau, nous devons encore ici l'envisager à part ; avec son activité nitrifiante, il avait, même au-dessous de 20°, oxydé toute l'ammoniaque. Au-dessus de cette température, il y a une proportion de nitrate moindre, et même une destruction très nette du nitrate précédemment formé.

Nous constatons fréquemment cette dénitrification, lorsque la totalité de l'ammoniaque est oxydée et que, par suite, les organismes nitrificateurs ne peuvent pas poursuivre leur fonctionnement normal.

Pour les nitrières formées de matériaux riches en humus, comme le terreau, il convient donc, non seulement de ne pas les soumettre à une température trop élevée, mais encore d'y maintenir constamment une certaine quantité de sel ammoniacal, pour que l'activité de la nitrification puisse se poursuivre, et que des phénomènes dus à d'autres organismes n'arrivent pas à prévaloir. Ces diverses observations se rapportent exclusivement aux milieux terreux, c'est-à-dire à des masses plus ou moins inertes, imprégnées d'une solution nitrifiable immobilisée. Nous étudierons ailleurs le déversement continu des liquides chargés d'ammoniaque, sur des matériaux recouverts de ferments oxydants, et nous verrons qu'il y a des différences notables dans l'action de la température, suivant qu'on opère de l'une ou de l'autre façon.

Concentration des solutions ammoniacales dans les liquides du sol

Nous avons indiqué plus haut les raisons qui nous ont engagés à l'emploi des sels ammoniacaux comme matière première de la production des nitrates ; mais on sait que ces sels, à doses massives, peuvent entraver la nitrification. Aussi y avait-il un grand intérêt à déterminer la dose optima de sels ammoniacaux qu'il faut donner à une terre pour avoir une formation de nitre aussi intense que possible.

Nous nous sommes servis pour cette détermination des cinq terres types qui ont été décrites plus haut et qui, depuis leur prélèvement, n'avaient pas subi de dessiccation, ni d'une façon générale aucune manipulation pouvant diminuer leur vitalité ; elles furent amenées à un degré d'humidité convenable que l'on appréciait à la main par leur aptitude à l'émiettement. On en pesa de chacune d'elles cinq lots de 1 kilogramme, que l'on additionna de 1 gramme de phosphate de potasse.

L'un d'eux ne fut pas additionné de sel ammoniacal ; il devait servir de témoin et indiquer la proportion des nitrates qui pouvaient se former aux dépens de la matière azotée de la terre. Les autres furent additionnés respectivement de 2, 5, 8 et 12 grammes de sulfate d'ammoniaque.

Ce sel avait été très finement pulvérisé avant d'être incorporé, et le mélange fut aussi intime que possible. Ces terres furent introduites dans des bocaux-conserves de 2 litres, recouverts d'une plaque de verre et placés dans une chambre chauffée, où la température était maintenue constante à 27°, à l'aide d'un régulateur. L'humidité des terres était la suivante :

	Eau $^0/_0$		Eau $^0/_0$
I. Terre de jardin, riche en humus . .	19,55	IV. Terre argileuse (limon des plateaux) .	14,60
II. » silico calcaire (calcaire grossier).	10,20	V. Terre calcaire (craie sénonienne). . .	13,50
III. Terreau de jardinier	55,25		

L'humidité était maintenue constante par des arrosages. On avait pris au début le poids de la conserve et de son contenu, et chaque jour, à l'aide d'une pipette, on ajoutait de l'eau, de façon à revenir au poids primitif. En même temps, on remuait la terre, pour répartir uniformément l'eau rajoutée.

Les proportions de sulfate d'ammoniaque calculées par litre d'eau imbibant la terre étaient les suivantes :

	A	B	C	D	E
Sulfate d'ammoniaque par kilogrammme de terre	0 gramme	2 grammes	5 grammes	8 grammes	12 grammes
Terre I	—	10,23	25,57	40,92	61,38
» II	—	19,61	49,02	78,43	117,65
» III	—	3,62	9,05	14,48	21,72
» IV	—	13,70	34,25	54,79	82,29
» V	—	14,81	37,04	59,26	88,89

Au bout de sept jours, on a prélevé des échantillons pour le dosage des nitrates ; voici les résultats obtenus, exprimés en grammes d'azote nitrique par kilogramme :

	A		B		C		D		E	
	Azote nitrique total	Azote nitrifié	Azote nitrique total	Azote nitrifié	Azote nitrique total	Azote nitrifié	Azote nitrique total	Azote nitrifié	Azote nitrique total	Azote nitrifié
	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes
Terre I . .	0,013	—	0,295	0,282	0,090	0,077	0,032	0,019	0,019	0,006
» II . .	0,006	—	0,013	0,007	0,013	0,007	0,006	—	0,006	—
Terreau III. .	0,096	—	0,507	0,411	0,648	0,552	0,327	0,231	0,173	0,077
Terre IV . .	0,006	—	0,070	0,064	0,036	0,030	0,019	0,013	0,006	—
Terre V . .	0,013	—	0,077	0,064	0,038	0,025	0,013	—	0,013	—

Au bout de sept autres jours, pour les terres I, II, IV et V, et au bout de cinq autres jours seulement pour le terreau III, on a dosé les nitrates ; on a obtenu les chiffres suivants :

	A		B		C		D		E	
	Azote nitrique total	Azote nitrifié	Azote nitrique total	Azote nitrifié	Azote nitrique total	Azote nitrifié	Azote nitrique total	Azote nitrifié	Azote nitrique total	Azote nitrifié
	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes
Terre I . .	0,019	0,019	0,353 (1)	0,340	0,276	0,263	0,141	0,128	0,050	0,037
» II . .	0,006	—	0,064	0,058	0,038	0,032	0,006	—	0,006	—
Terreau III .	0,122	0,026	0,969 (1)	0,873	1,130	1,034	0,790	0,694	0,308	0,212
» IV . .	0,013	0,007	0,180	0,174	0,160	0,154	0,038	0,032	0,013	0,007
» V . .	0,012	—	0,315	0,302	0,199	0,186	0,026	0,013	—	—

(1) Les lots I B et III B, qui avaient nitrifié la plus grande partie de l'azote ammonical qu'ils avaient reçu, ont été additionnés, après le précédent dosage, d'une nouvelle quantité de 2 grammes de sulfate d'ammoniaque.

Au bout d'une nouvelle période de sept jours, on a trouvé les proportions suivantes d'azote nitrifié par kilogramme de terre :

	A		B		C		D		E	
	Azote nitrique total	Azote nitrifié	Azote nitrique total	Azote nitrifié	Azote nitrique total	Azote nitrifié	Azote nitrique total	Azote nitrifié	Azote nitrique total	Azote nitrifié
	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes
Terre I . .	0,019	0,006	0,456	0,433	0,379	0,366	0,225	0,212	0,045	0,032
Terre II . .	0,006	—	0,160	0,154	0,077	0,071	0,005	—	0,006	—
Terreau III .	0,141	0,045	1,542 (1)	1,445	1,624 (1)	1,528	1,521	1,425	0,443	0,347
Terre IV . .	0,130	0,007	0,263	0,257	0,250	0,103	0,103	0,097	0,013	0,007
Terre V . .	0,013	—	0,449	0,436	0,520	0,032	0,032	0,019	0,013	—

Enfin, au bout d'une nouvelle période de onze jours, soit depuis le commencement de l'expérience, au bout de trente-deux jours pour les terres I, II, IV et V et au bout de trente jours pour le terreau, on a fait une dernière série d'analyses qui ont donné, en azote nitrique, par kilogramme de terre :

	A		B		C		D		E	
	Azote nitrique total	Azote nitrifié	Azote nitrique total	Azote nitrifié	Azote nitrique total	Azote nitrifié	Azote nitrique total	Azote nitrifié	Azote nitrique total	Azote nitrifié
	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes
Terre I. . .	0,032	0,019	0,661	0,648	0,616	0,603	0,864	0,751	0,122	0,109
» II. . .	0,006	—	0,392	0,386	0,815	0,801	0,013	0,007	0,006	—
Terreau III. .	1,135	0,039	1,618	1,522	2,080	1,984	—	—	2,382	2,286
Terre IV . .	0,026	0,020	0,340	0,334	0,334	0,341	0,341	0,341	0,026	0,020
» V. . .	0,019	0,006	0,417	0,404	0,796	0,783	0,038	0,025	0,019	0,006

On est frappé de la sensibilité très grande des ferments nitrificateurs vis-à-vis des sels ammoniacaux, ce qui confirme les observations des savants, qui ont étudié la nitrification dans des solutions salines de concentrations variées, notamment MM. Boullanger et Massol (2). Ces derniers ont montré que dans des solutions qui contenaient plus de 8 grammes par litre de sulfate d'ammoniaque, la nitrification n'était pas complète et qu'elle était arrêtée lorsque cette proportion dépassait 40 à 50 grammes par litre.

Dans les solutions qui imprègnent nos terres, il en est à peu près de même. En effet, pour toutes les terres, sauf pour le terreau, c'est pour la dose de 2 grammes de sulfate d'ammoniaque par kilogramme de terre que la nitrification s'est montrée le plus active. Or, si l'on se reporte au tableau qui indique les concentrations correspondantes des solutions de sulfate d'ammoniaque dans les terres, on voit qu'elles sont respectivement 10,23, 19,61 13,70 et 14,81 gr. par litre. C'est donc vraisemblablement un peu au-dessous de ces chiffres que l'on pourrait trouver la concentration la plus favorable à la nitrification. Pour le terreau, c'est avec 5 grammes de sulfate par kilogramme, soit 9,05 gr. par litre d'eau, que l'intensité de la nitrification a été la plus grande.

Au point de vue de la concentration limite, à laquelle la nitrification est entravée, on voit, dans la terre de jardin I, que les ferments sont très fortement gênés, mais fournissent encore de petites quantités de nitrates, lorsqu'on y introduit 12 grammes par kilogramme de sulfate d'ammoniaque, ce qui donne des solutions contenant 61,38 gr. de ce sel par litre. Dans la terre argileuse III, la nitrification est arrêtée complètement par une proportion de 12 grammes par kilogramme de sulfate d'ammoniaque ; mais elle est encore très active avec 8 grammes, soit 54,79 gr. par litre dans la solution aqueuse.

Dans les terres légères calcaires, II et V, la nitrification se montre également sensible à l'abondance des sels ammoniacaux, car il n'y a plus formation de nitrates lorsque la quantité de sulfate d'ammoniaque atteint 8 grammes par kilogramme. Il est vrai que ces terres, ayant pour l'eau une capacité plus faible, sont moins humides que les autres, et que cette dose de sel ammoniacal correspond à des concentrations qui sont 78,43 pour la terre II et 59,26 pour la terre V par litre de solution aqueuse. Mais on remarque cependant que ce dernier chiffre de 59,26 pour la terre V est très voisin de 54,79, concentration à laquelle la terre IV continue à nitrifier, et inférieur à 61,38, voisin de la limite de concentration compatible avec la nitrification pour la terre I de jardin, riche en humus.

Si on remarque que ces deux dernières terres, en raison de leur richesse plus grande en argile ou en humus, ont pour l'ammoniaque un pouvoir absorbant plus grand, on peut penser que ce pouvoir absorbant intervient pour diminuer l'effet de l'ammoniaque sur les ferments.

En résumé, la nitrification s'arrête dans la terre lorsqu'on y introduit un sel ammoniacal en proportion telle que la concentration de la solution saline qui imprègne les particules terreuses soit portée

(1) Depuis le précédent dosage, le lot III B a reçu à deux reprises 2 grammes par kilogramme de sulfate d'ammoniaque pour remplacer celui qui avait disparu par suite de la nitrification. Le lot III C a reçu une fois 5 grammes par kilogramme de sulfate d'ammoniaque.

(2) *Ann. de l'Institut Pasteur*, **1903**, p. 504.

au delà d'une certaine limite, qui semble varier entre 45 et 65 grammes par litre, et qui est d'autant plus élevée que la terre est plus argileuse et surtout plus humifère, et par suite possède un pouvoir absorbant plus grand pour l'ammoniaque.

Pour la détermination de la concentration la plus favorable, il était nécessaire de faire une série d'essais analogues, mais avec des proportions plus faibles d'azote ammoniacal et avec des variations moins grandes de l'une à l'autre.

Nous avons repris l'expérience avec les mêmes terres qui avaient une humidité un peu différente que donne le tableau suivant :

	Eau °/₀		Eau °/₀
I. Terre de jardin	20,85	IV. Terre argileuse	15,20
II. Terre silico-calcaire	14,42	V. Terre calcaire	11,59
III. Terreau calcaire du jardinier .	52,90		

Comme dans la série précédente, ces terres ont été réparties en lots de 1 kilogramme chacune et additionnées de doses variées de sulfate d'ammoniaque, ne dépassant pas 2 grammes par kilogramme. Cette série était destinée à compléter la précédente, dans laquelle l'intensité maxima de la nitrification avait été obtenue avec 2 grammes, c'est-à-dire la dose la plus faible.

Voici les poids de sulfate d'ammoniaque qui ont été introduits par kilogramme de terre et les concentrations correspondantes des solutions de ce sel dans leur eau d'imbibition :

	A	B	C	D	E
Sulfate d'ammoniaque par kilog. de terre.	—	0,5 gr.	1 gr.	1,5 gr.	2 gr.
Sulfate d'ammoniaque par litre d'eau dans					
Terre I.	—	2,40	4,80	7,19	9,59
» II.	—	3,47	6,93	10,40	13,87
» III.	—	0,94	1,89	2,83	3,78
» IV.	—	3,29	6,58	9,87	13,16
» V.	—	4,31	8,63	12,94	17,26

Les résultats obtenus pour l'azote nitrifié ont été les suivants ; nous avons placé à côté de ces résultats ceux correspondant à l'azote nitrifié par jour :

Azote nitrifié par kilogramme de terre

Sulfate d'ammoniaque	I Terre de jardin		II Terre silico-calcaire		III Terreau		IV Terre argileuse		V Terre argilo-calcaire	
	Total	Par jour	Total	Par jour	Total	Par jour	Total	Par jour	Total	Par jour
Du 11 au 13 Décembre (48 heures)										
	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes
0,5 gr. par kilogramme. . .	0,015	0,0075	0,007	0,0035	0,095	0,0475	0,002	0,001	0,005	0,0025
1,0 » » . . .	0,036	0,018	0,000	0,0000	0,117	0,058	0,009	0,0045	0,005	0,0025
1,5 » » . . .	0,017	0,0085	0,005	0,0025	0,114	0,057	0,009	0,0045	0,005	0,0025
2,0 » » . . .	0,012	0,006	0,006	0,003	0,098	0,049	0,005	0,0025	0,002	0,001
Du 13 au 18 Décembre (5 jours)										
0,5 gr. par kilogramme. . .	0,082	0,0134	0,038	0,004	0,109	0,003	0,038	0,007	0,015	0,002
1,0 » » . . .	0,090	0,0120	0,037	0,007	0,209	0,018	0,040	0,006	0,020	0,003
1,5 » » . . .	0,066	0,0098	0,008	0,0006	0,279	0,033	0,027	0,0036	0,017	0,0024
2,0 » » . . .	0,084	0,0144	0,032	0,005	0,287	0,038	0,040	0,007	0,003	0,00025
Du 18 au 26 Décembre (8 jours)										
0,5 gr. par kilogramme. . .	0,097	0,002	0,112	0,0092	0,151	0,005	0,054	0,002	0,061	0,006
1,0 » » . . .	0,187	0,012	0,116	0,010	0,202	0,000	0,077	0,0045	0,052	0,004
1,5 » » . . .	0,222	0,0195	0,022	0,002	0,273	0,000	0,071	0,005	0,084	0,008
2,0 » » . . .	0,196	0,014	0,196	0,0205	0,375	0,011	0,100	0,0075	0,013	0,001

Ces résultats se rapportent à la phase d'incubation des organismes nitrificateurs, pendant laquelle les phénomènes de l'oxydation de l'azote présentent toujours des anomalies et des irrégularités ; nous n'en pouvons tirer d'autre conclusion que celle-ci : dans ces limites de concentration du sulfate d'am-

moniaque, envisagée tant par rapport à un poids déterminé de terre que par rapport à la proportion des liquides du sol, il n'y a pas d'action frappante sur la marche de la nitrification.

En effet, nous n'avons pas trouvé entre ces limites un optimum. Des variations dans les doses de sulfate d'ammoniaque de l'ordre de grandeur de celles employées dans cette expérience sont donc indifférentes. On verra plus loin que nous constatons des faits analogues en opérant sur des milieux liquides s'écoulant sur un champ oxydant ensemencé d'organismes nitrificateurs.

Dans ce qui précède, nous avons surtout envisagé les proportions de sulfate d'ammoniaque qu'on pouvait incorporer à un poids donné de terre ; mais les diverses terres contenant des proportions très variables d'eau, suivant leur nature (en général de 10 à 60 %), pour se trouver à l'optimum d'humidité, la concentration du sulfate d'ammoniaque dans les liquides du sol est extrêmement différente.

Pour des essais comparatifs, il est donc plus logique de proportionner le sel ammoniacal à la quantité d'eau existant dans la terre, qu'à la quantité de terre elle-même. On peut admettre que ce sel ammoniacal est, dans tous les cas, entièrement dissous dans les liquides du sol, et qu'en réalité les organismes nitrificateurs travaillent en présence d'une solution de sel ammoniacal à des degrés de concentration variables. Nous avons donc répété les opérations précédentes en introduisant dans les diverses terres du sulfate d'ammoniaque, non pas à tant par kilogramme de terre, mais à tant par litre de l'eau imprégnant le sol, afin d'obtenir ainsi des solutions ammoniacales de mêmes concentrations.

Pour nous mettre à l'abri de l'influence perturbatrice et des effets capricieux de la période d'incubation, nous avons prolongé les expériences bien au delà de la limite à laquelle ces influences se font sentir, afin de nous trouver sous le régime normal d'une nitrification régulière et continue. En outre, à mesure de la disparition de l'ammoniaque par la nitrification, nous avons rajouté le sel ammoniacal de trois jours en trois jours pour remplacer celui qui avait été oxydé. Sa concentration dans les liquides du sol était donc maintenue très sensiblement constante pendant toute la durée des expériences. Nous savions déjà que la proportion des nitrates dans les liquides du sol n'exerce aucune action sur la marche de la nitrification dans les conditions où nous étions placés. N'ayant pas à nous préoccuper de la présence de ces nitrates, nous étions autorisés à attribuer au sel ammoniacal seul les effets constatés sur les proportions du nitre formé.

Voici comment l'expérience a été organisée. Nous avons encore opéré sur les 5 terres types des expériences précédentes ; elles ont été amenées à l'état d'humidité que comportait leur nature.

La proportion d'eau dans chacune de ces terres était alors :

	Eau %		Eau %
I. Terre de jardin	21,85	IV. Terre argileuse	16,20
II. Terre silico-calcaire	15,42	V. Terre calcaire	12,59
III. Terreau	53,90		

Des lots de 1 kilogramme de terre additionnés chacun de 1 gramme de phosphate de potasse ont été placés dans des bocaux à large ouverture de deux litres de capacité, bouchés imparfaitement et placés dans une salle chauffée à 24°. On maintenait l'humidité constante par des additions d'eau. Les bouchons permettaient un renouvellement suffisant de l'air et s'opposaient à une évaporation trop rapide.

Le lot A n'a pas reçu de sulfate d'ammoniaque et a servi de témoin. Les lots B ont reçu 3 grammes de sulfate d'ammoniaque par litre de l'eau contenue dans la terre, soit :

	Par kilogramme de terre		*Par kilogramme de terre*
Pour la terre N° I	0,655 gr.	Pour la terre N° IV	0,486 gr.
» N° II	0,463 »	» N° V	0,378 »
» N° III	1,617 »		

Les lots C ont reçu 6 grammes de sulfate d'ammoniaque par litre d'eau contenu dans la terre, soit :

	Par kilogramme de terre		*Par kilogramme de terre*
Pour la terre N° I	1,311 gr.	Pour la terre N° IV	0,972 gr.
» N° II	0,925 »	» N° V	0,755 »
» N° III	3,234 »		

Les lots D ont reçu 9 grammes de sulfate d'ammoniaque par litre d'eau de la terre, soit :

	Par kilogramme de terre		*Par kilogramme de terre*
Pour la terre N° I	1,966 gr.	Pour la terre N° IV	1,458 gr.
» N° II	1,388 »	» N° V	1,333 »
» N° III	4,851 »		

L'expérience a été mise en train le 21 décembre 1905. Cherchant exclusivement à étudier la nitrification du sulfate d'ammoniaque, nous n'avions pas à tenir compte du nitrate provenant de l'oxydation de la matière organique existant dans la terre. Les témoins nous permettaient de faire la correction des nitrates qui préexistaient et de ceux qui avaient pu se former aux dépens des éléments du sol. Cette correction a d'ailleurs été faible.

Le 26 décembre, après 5 jours, on a fait les dosages du nitrate.

Voici les résultats obtenus pour l'azote nitrifié par kilogramme de terre :

	B	C	D		B	C	D
	3 grammes par litre	6 grammes par litre	9 grammes par litre		3 grammes par litre	6 grammes par litre	9 grammes par litre
	grammes	grammes	grammes		grammes	grammes	grammes
Terre I	0,039	0,030	0,036	Terre IV	0,013	0,019	0,003
» II	0,042	0,013	0,013	» V	0,007	0,016	0,016
» III	0,250	0,150	0,073				

A partir du 4 janvier, on a rajouté de trois jours en trois jours du sulfate d'ammoniaque pour compléter la teneur en sel ammoniacal à la dose primitive. Dans ce but, on prélevait un échantillon de terre, on y déterminait l'ammoniaque restant par un dosage rapide, en distillant avec de la magnésie et on y rajoutait dans chaque lot assez de sulfate d'ammoniaque pour ramener les proportions primitives de 3, 6 et 9 grammes par litre de l'eau de la terre. Les quantités ainsi ajoutées du 4 au 29 janvier sont les suivantes :

Numéros des terres	Sulfate d'ammoniaque ajouté par kilogramme de terre			Numéros des terres	Sulfate d'ammoniaque ajouté par kilogramme de terre		
	B	C	D		B	C	D
	grammes	grammes	grammes		grammes	grammes	grammes
I.	3,032	4,443	4,294	IV.	0,773	1,188	1,682
II.	1,854	2,839	2,052	V.	1,438	2,390	2,785
III.	5,337	6,349	6,834				

Le 31 janvier, on procède au dosage de l'azote nitrifié. On trouve par kilogramme de terre :

Numéros des terres	Azote nitrique			Numéros des terres	Azote nitrique		
	B	C	D		B	C	D
	grammes	grammes	grammes		grammes	grammes	grammes
I.	0,668	0,745	0,649	IV.	0,176	0,305	0,395
II.	0,388	0,600	0,267	V.	0,334	0,495	0,623
III.	1,232	1,271	0,950				

Ces premières déterminations ne nous permettent aucune conclusion. En effet, dans certaines terres, la nitrification était quelque peu ralentie avec l'augmentation de la concentration du sel ammoniacal ; dans d'autres, elle était accélérée. Nous avons dû continuer les expériences pour leur faire donner des résultats d'une plus grande netteté. Du 1er février au 7 mars, on a encore maintenu constantes les proportions de sulfate d'ammoniaque dans les liquides du sol par des additions qui ont été les suivantes :

Numéros des terres	Sulfate d'ammoniaque ajouté par kilogramme de terre			Numéros des terres	Sulfate d'ammoniaque ajouté par kilogramme de terre		
	B	C	D		B	C	D
	grammes	grammes	grammes		grammes	grammes	grammes
I.	1,615	0,742	1,100	IV.	2,799	2,701	3,325
II.	1,998	2,234	1,603	V.	1,737	1,057	1,037
III.	3,706	4,884	4,488				

Le 28 janvier, le dosage des nitrates a donné par kilogramme de terre :

Numéros des terres	Azote nitrique			Numéros des terres	Azote nitrique		
	B	C	D		B	C	D
	grammes	grammes	grammes		grammes	grammes	grammes
I.	1,021	0,931	0,976	IV.	0,713	0,796	0,739
II.	0,797	1,053	0,758	V.	0,668	0,681	0,803
III.	1,721	2,157	2,119				

Ici encore, nous ne constatons pas de différence frappante suivant le degré de concentration du sulfate d'ammoniaque dans les liquides du sol.

Du 28 février au 17 mars, on a rajouté les quantités suivantes de sulfate d'ammoniaque :

Numéros des terres	Sulfate d'ammoniaque ajouté par kilogramme de terre		
	B	C	D
	grammes	grammes	grammes
I.	0,961	1,654	0,984
II.	0,516	0,223	1,049
III.	2,975	3,737	5,226
IV.	0,612	0,127	0,310
V.	0,146	0,111	0,546

Le 21 mars, le dosage des nitrates a donné :

Numéros des terres	Azote nitrique par kilogramme		
	B	C	D
	grammes	grammes	grammes
I.	1,355	1,104	1,303
II.	0,893	1,092	1,098
III.	2,786	3,133	2,940
IV.	0,809	0,886	0,880
V.	0,706	0,751	0,931

Nous voyons encore ici qu'il n'y a pas d'effet manifeste de la concentration du sulfate d'ammoniaque sur la marche de la nitrification, si l'on ne dépasse pas cette limite de 9 grammes par litre de l'eau du sol.

C'est ce que nous faisaient prévoir les essais relatés précédemment où des terres nitrifiaient encore lorsque l'eau qui les imprégnait contenait aux environs de 50 grammes de sulfate d'ammoniaque par litre.

On peut donc incorporer au sol, sans craindre de voir s'arrêter la nitrification, des quantités de sulfate d'ammoniaque assez considérables, à la condition de ne pas dépasser une certaine limite de concentration, que nous pouvons fixer aux environs de 50 à 60 grammes par litre de liquide imprégnant le sol.

En établissant des nitrières basées sur la transformation du sulfate d'ammoniaque, il faut donc se guider, pour l'addition du sel ammoniacal, non pas sur la proportion de terre mise en œuvre, mais sur la proportion d'eau que renferme cette terre ; la terre n'intervient, sous ce rapport, que par sa capacité pour l'eau, et celles qui retiennent le plus d'eau sans être noyées peuvent recevoir les plus fortes proportions de sel ammoniacal. Tout se passe, en réalité, comme si la nitrification s'opérait dans une solution, indépendamment des particules terreuses, qui ne sont là que pour fournir le support sur lequel se fixent et se développent les organismes nitrificateurs.

Ainsi, dans une terre ne contenant que 12 % d'eau, on ne devra pas dépasser une proportion de sulfate d'ammoniaque de 5 à 6 grammes par kilogramme, tandis que dans une terre capable de retenir 50 % d'eau, on pourra atteindre 25 grammes sans arrêter la nitrification.

La dose optima qu'en pratique il faut maintenir dans les nitrières, pour leur permettre d'atteindre leur maximum d'intensité, est au-dessous de ces limites. Pour une terre contenant 12 % d'eau, elle est voisine de 1 gramme par kilogramme de sulfate d'ammoniaque. Pour celle qui contient 50 % d'eau, elle atteint 3 à 4 grammes.

Les terres humifères, qui peuvent retenir jusqu'à 60 et même 80 % d'eau, sont donc tout particulièrement aptes à être enrichies en sulfate d'ammoniaque, sans risquer de voir les phénomènes d'oxydation se ralentir.

Mais, comme nous l'avons déjà dit, la quantité d'eau dans une terre donnée ne doit pas dépasser une certaine limite, sans quoi, non seulement la nitrification ne se produit plus, mais encore des phénomènes de réduction des nitrates apparaissent, ou bien encore on constate le développement d'autres organismes, particulièrement de moisissures, qui emploient le salpêtre formé pour leur propre alimentation.

La nature des terres étant variable pour ainsi dire à l'infini, l'optimum d'humidité pour chacune d'elles doit être déterminé expérimentalement et ne peut pas être établi *a priori*.

Nous avons établi quelques essais pour voir quelle était l'influence de l'augmentation ou de la diminution de l'eau, en nous maintenant au voisinage de l'humectation que supporte une terre sans perdre son ameublissement.

Nature de la terre	Eau	Acide nitrique formé par kilog.	Nature de la terre	Eau	Acide nitrique formé par kilog.	Nature de la terre	Eau	Acide nitrique formé par kilog.
	%	grammes		%	grammes		%	grammes
Terre de bergerie.	20,17	0,217	Terre de jardin.	16,95	0,401	Terre calcaire .	12,90	0,125
Terre de bergerie.	26,83	0,137	Terre de jardin.	21,10	0,571	Terre calcaire .	17,25	0,363

On voit que l'influence du taux d'humidité est considérable, tantôt dans un sens, tantôt dans un autre. La nitrification est, en général, d'autant plus active que la terre est plus humide, jusqu'à une limite d'humectation compatible avec une bonne aération. C'est ce que M. Th. Schloesing fils (1) avait déjà mis en relief.

M. Giustiniani (2), dans une étude sur l'influence de l'humidité sur la nitrification dans les terres, a constaté qu'au-dessous d'une certaine proportion d'eau, qui a été de 6 $^0/_0$ dans une terre franche et une terre de jardin, il n'y avait plus de nitrification, mais au contraire, disparition des azotates déjà formés.

Cette limite est variable dans les sols suivant la proportion d'argile et surtout d'humus qu'ils contiennent

M. Schlœsing fils attribue ces différences aux variations de l'épaisseur moyenne des couches d'eau revêtant les éléments terreux. Cette épaisseur aurait une « limite au-dessous de laquelle les attractions « capillaires retenant l'eau et les principes dissous sur les éléments du sol sont devenues en presque « tous les points supérieures à l'osmose qui faisait pénétrer cette eau et ces principes dans les cellules « microbiennes (3). »

Nous avons cherché s'il y avait une corrélation entre cet effet accélérateur de l'humidité et les procédés empiriques que nous avons employés pour apprécier si celle-ci était an degré le plus favorable. Ces procédés empiriques ont consisté à presser la terre entre les doigts et à observer si elle reste agglutinée ou si elle s'émiette après cette pression. Nous avons encore regardé si, serrée d'une manière identique entre des doubles de papier buvard, elle mouillait ou non ce papier. Les terres les plus humides qui ont le mieux nitrifié ne s'attachaient pas aux doigts et s'émiettaient encore facilement après cette pression. C'est une limite que nous conseillons de ne pas dépasser.

Serrées entre des doubles de papier buvard, les terres les moins humides qni nitrifiaient le moins bien ne mouillaient pas le papier. Les terres plus humides, qui nitrifiaient plus abondamment, formaient des taches humides sur le papier. On peut donc pousser sans inconvénient le degré d'humidité jusqu'à cette limite où la terre serrée, entre des doubles de papier buvard, laisse sur celui-ci des taches humides. Comme il y a un grand intérêt pour l'activité de la nitrification à rendre la terrre aussi humide que possible, sans dépasser la limite optima de la nitrification, cette méthode empirique peut donner des indications utiles, en permettant de fixer le degré d'humidité auquel on doit s'arrêter.

Quoi qu'il en soit de ce mode d'appréciation, bien imparfait, le seul guide que nous ayons *a priori* en établissant une nitrière, c'est cet examen superficiel qui consiste à s'assurer si la terre est bien fraîche, c'est-à-dire suffisamment humide, tout en restant bien ressuyée, ne se prenant pas en pâte sous la pression des doigts, et retenant avec énergie l'eau qui y est incorporée.

Un autre point devait encore nous préoccuper, celui du pouvoir absorbant de la terre. On sait, d'après Brustlein (4), que les terres doivent à l'humus et à l'argile qu'elles renferment la faculté de fixer l'ammoniaque et de l'immobiliser en quelque sorte.

Nous avons cherché si la concentration des sels ammoniacaux pouvait être plus forte dans les terres ayant à un plus haut degré cette faculté absorbante qui pourrait enlever à l'ammoniaque une partie de sa causticité. Nous avons déterminé cette absorption dans nos terres en expérience. Après 24 heures, les terres en contact avec une solution contenant 2 $^0/_0$ de sulfate d'ammoniaque ont donné les résultats suivants :

Azote ammoniacal absorbé par 100 grammes de terre supposée sèche

	Grammes		Grammes
Terre N° I.	0,1176	Terre N° III.	0,2058
» N° II.	0,0714	» N° IV.	0,1302

On voit que cette faculté d'absorption est assez variable et, comme on devait s'y attendre, beaucoup plus élevée dans le terreau, si riche en matière humique. Mais en rapprochant ces résultats de ceux que nous ont donné les degrés de concentration des sels ammoniacaux dans les liquides du sol, il ne nous semble pas qu'il y ait une corrélation frappante entre les propriétés absorbantes pour l'ammoniaque et les quantités de sels ammoniacaux que peuvent supporter les diverses terres. C'est plutôt et presque exclusivement la proportion d'eau dans un sol qui établit la limite à laquelle l'incorporation du sel ammoniacal devient nuisible.

(*A Suivre*).

(1) *Comptes rendus*, t. CXXV, p. 824.
(2) *Ann. agron.*, t. XXVII, p. 262.
(3) *Comptes rendus*, t. CXXV, p. 827.
(4) Boussingault. — *Agronomie, chimie agricole et physiologie*, t. II, p. 132.

MATIÈRES ALIMENTAIRES

Sur le dosage de la graisse dans le fromage.

Par **M. Masts Weibull.**

(*Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs-und Genussmittel*, vol. XI, p. 736.)

Il est permis de dire qu'il n'existe pas, à l'heure actuelle, un procédé simple et exact pour doser la graisse dans le fromage.

Ni l'ancien procédé à l'extraction, consistant à dissoudre la graisse contenue dans le fromage, dans l'éther, ni le procédé acido-butyro-métrique ne donnent, pour tous les cas à examiner, des résultats satisfaisants.

Les procédés de dissolution et d'agitation recommandés dans ces derniers temps par différents auteurs, sont meilleurs et reposent sur un principe plus juste. Comme plusieurs auteurs, et notamment Ch. Barthel (1) ont constaté que, en ce qui concerne l'analyse du lait, le procédé de Gottlieb doit être considéré comme le meilleur, on devrait s'attendre à pouvoir, par ce procédé, isoler toute la graisse contenue dans le fromage. La seule difficulté est due à ce qu'on dit avoir recours à un dissolvant qui dissout le fromage tout en laissant intacte la graisse. Je me contente de mentionner ici, dans un ordre chronologique, les procédés de ce genre proposés pour le dosage de la graisse dans le fromage.

1. *Dissolution du fromage dans la potasse diluée.* — Après l'extraction par l'éther, la graisse est déterminée soit par voie aréométrique, suivant Soxhlet, soit d'après Röse-Gottlieb. Ces procédés donnent des résultats trop faibles, ce qui est probablement dû à une saponification partielle de la graisse (2).

2. *Dissolution du fromage dans l'acide chlorhydrique ou dans un autre acide.* — Le procédé a été primitivement proposé par W. Schmid et Stan. Bondzynski pour le lait et ce n'est que plus tard qu'il a été appliqué par Steph. — Bondzynski à l'analyse du fromage. Quelques modifications ont été imaginées par Ratzlaff, Siegfeld et Windisch (3).

3. *Procédé de Gottlieb.* — On dissout le fromage dans l'ammoniaque, après quoi on le traite, de la manière ordinaire, par l'alcool, l'éther et l'éther de pétrole. Gottlieb avait recommandé son procédé, il y a plus de 15 ans déjà, pour le dosage de la graisse dans le fromage, sans cependant l'avoir essayé (4). Il est certain que les premiers essais faits dans cette voie ont échoué et à cause de la difficulté avec laquelle le fromage se dissout dans l'ammoniaque froide et à cause de la faible quantité de réactif employée.

Ce n'est que depuis qu'on a reconnu que la méthode de Gottlieb est la meilleure pour doser le beurre dans le lait, qu'on a recommencé à faire des essais en vue de l'adapter au dosage de la graisse dans le fromage. Parmi les travaux récents, il convient de citer ceux de Ratzloff (5), de Siegfeld (6), de Palmguist (7) et de l'auteur. Bien que ces chimistes approuvent, en général, la méthode, ils ne peuvent s'empêcher néanmoins d'avoir certaines appréhensions à cause de la difficulté avec laquelle le fromage se dissout dans l'ammoniaque, difficulté dont il a été question déjà, et Siegfeld donne apparemment la préférence à la méthode à l'acide chlorhydrique de Bondzynski.

Depuis plus d'un an, j'emploie la méthode de Gottlieb au dosage de la graisse dans le fromage, et comme elle a conduit au but d'une manière sûre et simple, dans tous les cas examinés, c'est-à-dire dans plus de vingt, je suis en mesure de la recommander. Ce n'est que lorsqu'on a affaire à un fromage très sec qu'il est nécessaire d'introduire quelques modifications et alors il convient d'opérer de la manière suivante.

On chauffe le fromage avec une quantité suffisante d'ammoniaque, on ajoute de l'alcool au liquide ammoniacal chaud et on chauffe encore une fois. L'addition d'alcool accélère, d'une manière tout à fait remarquable, la dissolution du fromage, sans causer la moindre décomposition de la graisse. Je m'en suis assuré par un essai spécial. 0,6630 gr. de beurre pur ont été traités au bain-marie, à 75°, pendant une demi-heure, par 10 centimètres cubes d'ammoniaque à 20 %, et autant d'alcool à 95 % ; le liquide a été agité fréquemment. En isolant le beurre par le procédé de Gottlieb, il a été retrouvé 0,6645 gr. de beurre, sans qu'il y ait eu formation de savon ammoniacal.

Comme les auteurs cités plus haut, j'ai obtenu toujours de grandes différences avec les fromages maigres, entre la méthode à l'extraction et le procédé de Gottlieb. Par exemple, dans les deux cas suivants :

	Extraction triple	Procédé de Gottlieb
Fromage I	0,54 %	1,25 % de graisse
Fromage II	0,64 »	1,20 » »

(1) *Revue générale du lait*, **1904**, III, 434. — (2) *Milchzeitung*, **1904**, XXXIII, 250 (M. Siegfeld).
(3) Cf. J. König. — *Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe*, Berlin, **1906**, p. 507-508. — (4) Communication privée de Gottlieb. Voir aussi Svenska Kemiska Tidskrift, **1891**, III, 148.
(5) *Milchzeitung*, **1903**, XXXII, 62. — (6) *Milchzeitung*, **1904**, XXXIII, 290.
(7) Svenska Kemiska Tidskrift. — **1905**, XVII, 58.

Avec du fromage gras également, des différences notables ont été observées. Par exemple :

	Extraction	Procédé de Gottlieb
Fromage III	29,9 %	31,0 % de graisse

La méthode à l'acide chlorhydrique a donné également dans le cas où je l'ai employée, des chiffres plus faibles que ceux obtenus par la méthode à l'ammoniaque de Gottlieb, bien que, avec la première de ces méthodes, l'extrait éthéré ne fût pas tout à fait clair, ce qui ne se présentait jamais avec la méthode de Gottlieb.

	Méthode à l'acide chlorhydrique d'après Bondzynski	Méthode de Gottlieb
Fromage IV	a) 1,35 % b) 1,05 %	1,40 % de graisse
Fromage V.	14,60 %	15,00 % »

Il semble donc que le procédé de Gottlieb l'emporte non seulement sur la méthode extractive, mais aussi sur la méthode à l'acide chlorhydrique.

La marche à suivre pour doser la graisse dans le fromage par le procédé de Gottlieb ressemble beaucoup au procédé utilisé dans l'analyse du lait [1], ce qui, selon moi, est d'un grand avantage. Je procède de la manière suivante.

On broie le fromage aussi finement que possible, et on en met 1,03 gr. au fond d'un tube en verre gradué, dit tube de Gottlieb, on y ajoute 10 centimètres cubes d'ammoniaque de concentration quelconque, on agite avec précaution et on place alors le tube dans un bain marie, dont on porte la température graduellement à 75°, en même temps qu'on agite de temps en temps. Dans la plupart des cas, le fromage se dissout ainsi assez facilement. On refroidit ensuite et on additionne de 10 centimètres cubes d'alcool. Si le fromage ne se dissolvait pas entièrement après quelques minutes, on ajouterait immédiatement les 10 centimètres cubes d'alcool et on abandonnerait le liquide à 70-75°, en agitant souvent ; de cette manière la dissolution se fera peu à peu. Après refroidissement suffisant, on ajoute 25 centimètres cubes d'éther, on ferme le tube à l'aide d'un bouchon humecté par l'eau et on le retourne plusieurs fois. On ajoute ensuite 25 centimètres cubes d'éther de pétrole, on agite fortement et et on abandonne au repos pendant une heure.

A l'aide d'un siphon à mince tube, on soutire alors, en le recevant dans un ballon taré, un volume de solution de graisse tel que la couche supérieure du liquide atteigne exactement la division 19, ou bien on laisse dans le cylindre 1,5 c. c. de solution de graisse. Après avoir distillé l'éther et l'éther de pétrole, on dessèche le résidu à 100°, pendant 2 heures au moins, et ou pèse le ballon après complet refroidissement. Les centigrammes de graisse trouvés représentent directement la teneur centésimale du fromage en graisse.

Sur le dosage du beurre dans le cacao par le procédé de Rose-Gottlieb.

Par **M. Jos. Hanus.**

(*Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs-und Genussmittel*, vol. XI, p. 738.)

Il y a quelque temps, j'ai été obligé de faire plusieurs dosages de beurre dans le cacao en peu de temps. Mais la méthode extractive appliquée au cacao est assez longue, comme le montrent les essais suivants.

Un échantillon de cacao a fourni, après une extraction de 12 heures, 30,5 % de beurre ; soumis à l'action extractive 4 heures seulement, ce même cacao n'a donné que 26,00 ou 85,24 %, après 2 heures encore, une nouvelle portion de 4,00 ou 13,11 %, et après une nouvelle extraction de 2 heures, encore 0,48 ou 1,57 % de beurre total, soit, après une extraction de 8 heures, 99,92 % de beurre total.

Dès lors, j'ai cherché un autre procédé, qui permettrait d'arriver plus rapidement au but, tout en donnant des résultats suffisamment exacts.

On trouve déjà dans les revues périodiques quelques procédés exacts et plus rapides que la méthode extractive de Soxhlet.

Tel est le procédé de Welmans [2] consistant à agiter la substance, dans un entonnoir séparateur, avec un volume mesuré d'éther saturé d'eau, tel est ce même procédé modifié par Steinmann [3], tel est le procédé de Bordas et Touplain [4], basé sur l'action de la force centrifuge, ou encore le procédé tout récent de Tschaplowitz [5]. Mais comme il s'agissait d'avoir recours aux moyens les plus simples

(1) Décrit pour la première fois par Gottlieb in *Landw. Versuch-Stationem*, **1892**, XL, 1.
(2) *Zeitschr. öffentl. Chem.*, **1901**, VI, 304. — (3) *Chem. Ztg.*, **1905**, XXIX, 1074.
(4) *Compt. rend.*, **1905**, CXL, 1098. — (5) *Zeitschr. analyt. Chem.*, **1906**, XLV, 231.

— car la méthode devrait être employée pour la pratique courante — j'ai fait abstraction de tous ces procédés, sans en mettre en doute l'exactitude, et j'ai fixé mon attention sur le procédé de Röse-Gottlieb.

Or, les résultats obtenus m'ont quelque peu désillusionné et je ne les aurais pas publiés, mais la notice de Kirschner (1) m'engage à les faire connaître.

Dans mes essais, j'ai suivi le mode opératoire du procédé de Gottlieb-Röse.

Le cacao a été jeté, au moyen d'eau chaude, dans une éprouvette de 100 centimètres cubes, divisé en demi-centimètres cubes, traité par l'ammoniaque concentrée et par l'alcool, et ensuite soumis à l'action de l'éther ordinaire et de l'éther de pétrole (à point d'ébullition jusqu'à 60°). Après dépôt, une partie aliquote de la couche éthérée, dont le volume a été mesuré, a été transvasée, au moyen d'une pipette, dans un récipient taré, l'éther a été chassé et le résidu de graisse a été desséché à 100° et pesé. En quelques points, je me suis donc écarté de la manière de procéder décrite par Kirschner.

Pour voir l'influence exercée sur les résultats par les quantités d'eau, d'ammoniaque, d'alcool et des deux éthers, pour voir aussi l'influence de la durée de l'action des réactifs extractifs, de la quantité de cacao mis en œuvre de la durée du repos, plusieurs essais ont été faits, chaque essai portant sur 1 gramme de cacao.

Le cacao employé contenait, déterminés par le procédé à l'extraction, 30,5 % de beurre.
Voici les résultats obtenus :

Cacao employé (grammes)	Eau		Ammoniaque		Alcool		Ether		Ether de pétrole			Beurre trouvé %	Observations
	C. c.	Agitation (minute)	C. c.	Agitation (minute)	C. c.	Agitation (minutes)	C. c.	Agitation (minutes)	C. c.	Agitation (minutes)	Heures		
1	5	1	2	5	10	10	25	15	25	15	2	30,64	
—	10	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30,54	La couche éthérée ne s'est pas séparée complètement
—	15	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	10	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30,44	
1	10	1	2	5	10	10	25	15	25	15	1/4	30,08	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1/2	30,28	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	30,46	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	18	30,40	
1	10	1	3	5	10	10	25	15	25	15	2	30,42	
—	5	—	5	5	—	—	—	—	—	—	—	30,43	Surface de séparation incertaine.
—	10	—	2 (12 %)	5	—	—	—	—	—	—	—	30,47	
—	10	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	30,50	
1	10	1	2	1	5	10	25	15	25	15	2	—	Emulsion difficile à séparer.
—	—	—	—	—	15	10	—	—	—	—	—	30,84	Le beurre ne se dissolvait pas
—	—	—	—	—	10	1	—	—	—	—	—	30,46	entièrement dans l'éther.
1	10	1	2	1	10	1	25	10	25	10	2	30,53	
—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	10	—	30,49	
—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	5	—	30,29	
—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	10	—	30,52	

On obtient donc des résultatsa ssez satisfaisants avec 1 gramme de cacao, en le mélangeant bien intimement, dans une éprouvette graduée de 100 centimètres cubes, avec 10 centimètres cubes d'eau et ensuite successivement avec 2 centimètres cubes d'ammoniaque concentrée et 10 centimètres cubes d'alcool, et en le soumettant finalement, pendant 15 minutes chaque fois, à l'action extractive de 25 centimètres cubes d'éther ordinaire et de 25 centimètres cubes d'éther de pétrole.

Après quoi, on abandonne au repos, pendant deux heures, on transvase 25 centimètres cubes de la couche éthérée mesurée dans un petit récipient taré, on chasse l'éther et on pèse, après dessiccation à 100°.

Une quantité plus grande d'eau, de même qu'une quantité trop faible d'alcool déterminent des émulsions difficiles à séparer, même après un repos de douze heures. On peut, il est vrai, détruire l'émulsion par l'addition de quelques centimètres cubes d'alcool et par agitation, mais, dans ce cas, les résultats qu'on obtient sont toujours trop forts. Il en est de même en ce qui concerne l'ammoniaque, lorsque la quantité totale d'eau et d'ammoniaque dépasse 12 centimètres cubes.

Il a paru intéressant aussi de voir si on peut obtenir des résultats exacts, en mettant en œuvre des quantités plus grandes de cacao.

Les essais faits pour résoudre cette question ont été faits identiquement comme les essais précédents, c'est-à-dire on a employé les mêmes éprouvettes graduées, les mêmes pipettes rigoureusement jaugées, les mêmes quantités de réactifs.

(1) *Zeitschrift für Unters. Nahr. und. Gen.* **XI**, 450.

Voici les résultats obtenus :

Cacao employé	Beurre trouvé	Cacao employé	Beurre trouvé
1,4718 gr.	30,12 %	2,5000 gr.	29,66
1,5014 »	30,12 »	3,0000 »	29,63
2,0000 »	29,83 »	2,5000 gr. (35 c. c. d'éther ordinaire et 35 c. c. d'éther de pétrole)	30,05
2,0000 »	29,90 »		

Avec des quantités plus fortes de cacao, on obtient donc des résultats plus faibles, et cela d'autant plus faibles que la prise d'essai est plus forte.

Il en résulte que le procédé de Gottlieb-Röse ne donne, avec le cacao, des résultats concordants avec ceux que fournit la méthode d'extraction que lorsque la prise d'essai est de 1 gramme.

Les essais faits en vue de doser, par le procédé décrit, le beurre dans le chocolat ont dû être abandonnés, par suite de la formation d'émulsions. De même, le procédé n'a pu être appliqué au dosage du beurre dans les graines de cacao ou, en général, dans les graines oléagineuses, parce que, d'une part, l'extraction n'était pas quantitative et que, d'autre part, la couche éthérée ne se séparait pas bien du liquide sous-jacent.

Contribution à l'analyse du fromage

Par MM. O. Jensen et E. Plattner.

(*Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs-und Genussmittel*, XII, p. 193.)

L'aspect, la consistance et la saveur d'un fromage sont des facteurs décisifs pour l'appréciation pratique d'un fromage. Le dosage de la graisse ne présente de l'intérêt qu'autant que la désignation du fromage autorise de prévoir une forte ou une faible teneur en graisse. Mais comme la connaissance de la graisse que renferme un fromage ne permet de tirer une conclusion sur la teneur en beurre du lait employé qu'à la condition qu'on connaisse également la teneur originale en caséine (ou en paracaséine) de ce fromage, il est nécessaire de déterminer, en même temps, l'azote total et de multiplier celui-ci par 6,39, facteur d'azote de la caséine ; s'il s'agit, dans des cas spéciaux, de déceler la présence de graisses étrangères dans le fromage, on doit faire une analyse complète de la graisse isolée du fromage. A cela près, l'analyse du fromage joue, au point de vue pratique, un rôle secondaire.

Mais lorsque, au contraire, on veut caractériser le processus de murissement d'un fromage donné, lorsqu'on veut étudier l'action de certaines bactéries ou de modifications dans la fabrication sur les fromages, les notions que possède le praticien sont trop incertaines et ces notions doivent être complétées par des données analytiques exactes. Le choix des opérations analytiques à faire dépend évidemment de la nature du problème à résoudre.

Nous nous sommes proposés de rechercher s'il y a des différences chimiques entre des fromages de gruyère normaux et défectueux. Comme des différences de ce genre peuvent provenir en partie du lait employé, en partie du processus de murissement, nous avons été obligés d'examiner et les constituants du fromage plus ou moins normaux et les produits de fermentation proprement dits. N'ayant, pour le moment, analysé que des échantillons de gruyère de diverses qualités, nous ne sommes pas encore en mesure de répondre d'une manière définitive à notre question, et le présent travail a uniquement pour but de faire connaître les faits que nous avons constatés dans l'analyse des fromages. En ce qui concerne les défauts que présentent les fromages, on ne sait avec certitude que ces défauts sont provoqués soit par des procédés de fabrication irrationnels, soit par des microorganismes nocifs, mais on n'a aucune donnée sur l'influence exercée par la composition chimique du lait, à part, évidemment, des différences tout à fait grossières, telles que lait à teneur en beurre très variable, lait de divers animaux, etc. Comme, parmi les constituants du lait, le beurre est sujet aux plus fortes oscillations, il a été tout indiqué dans nos recherches, de soumettre la graisse de fromage à une analyse détaillée. Comme, en outre, Mähr (1) a trouvé moins de chaux, mais beaucoup plus de magnésie dans les gläslers que dans les gruyères normaux, nous avons cru nécessaire d'étudier les principaux constituants des cendres de fromage.

Au point de vue de la connaissance du processus de murissement, il est très important de déterminer :

1. L'acidité du fromage et le rapport qui existe entre l'azote et la chaux ;
2. La quantité et la nature des acides gras volatils ;
3. Le taux du dédoublement des graisses ;
4. La quantité d'azote provenant des matières protéiques solubles, des acides diaminés, des acides monoaminés et de l'ammoniaque. Enfin, il serait très utile de déterminer chacun des produits de décomposition des albuminoïdes, comme l'a fait E. Winterstein (2), dans quelques cas. Mais comme, la plupart du temps, les méthodes actuelles ne se prêtent qu'à des recherches qualitatives, on ne peut y

(1) *Jahresbericht über die Tätigkeit der landwirtschaftlich chemischen Versuchsstation des Landes Vorarlberg in Diss. Von Dr. Wilhelm. Engling.*, **1883**.
(2) *Zeitschr. physiol. Chem.* **1902**, XXXVI, 28 ; **1904**, XLI, 485 et **1906**, LXVII, 1.

avoir recours qu'exceptionnellement. Nous allons aborder la description des méthodes analytiques que nous avons employées.

Echantillonnage. — Pour obtenir un échantillon moyen d'un fromage, on doit couper une tranche allant jusqu'au milieu du fromage, tranche qu'il faut râper, et la masse obtenue sera bien mélangée. Les fromages mous doivent être broyés dans un mortier, de manière à constituer une masse homogène. Lorsqu'il s'agit de recherches bactério-physiologiques, il est utile de séparer les couches externes d'avec les couches internes du fromage. Dans la plupart des autres cas, l'examen de la masse interne est suffisant. On enlève donc d'abord la croûte, et cela, pour les fromages durs, jusqu'à 1 centimètre de profondeur, pour les fromages mous, jusqu'à 2 millimètres. Comme la croûte et la masse interne du fromage diffèrent fortement, au point de vue chimique (1), et ne se laissent pas mélanger d'une manière homogène, nous ne pouvons pas recommander de les broyer ensemble, bien que ce ne soit que de cette manière qu'on pourrait obtenir un échantillon moyen vrai du fromage. Pour peser de petites quantités de masses de fromage fraîches, destinées au dosage de la graisse et de l'azote total un petit tube, s'adaptant aux tubes de Bondzynski, ouvert aux deux bouts et muni d'une baguette en verre convient très bien. Avec la baguette de verre, on comprime la masse avant la pesée et on la pousse au dehors après la pesée.

Dosage de l'eau. — Lorsqu'il s'agit de fromages durs, on dessèche au préalable, 3-5 grammes de fromage broyé, dans le vide sur l'acide sulfurique, pendant quelques jours, et ce n'est qu'alors qu'on procède à la dessiccation complète dans l'étuve à vapeur. Si on chauffait, dès le début, le fromage fondrait et constituerait une masse cornée retenant très énergiquement les dernières portions d'eau. La paracaséine se décompose et brunit d'autant moins, la volatilisation d'acides gras volatils est d'autant plus faible que le fromage, chauffé, renferme moins d'eau. On ne peut éviter une perte d'ammoniaque, et même, en chauffant longtemps à l'étuve à vapeur, on peut, comme l'a montré l'un de nous (2), chasser du fromage la presque totalité d'ammoniaque en présence. Il serait donc irrationnel de dessécher le fromage jusqu'à constance de poids, lorsqu'il s'agit de déterminer sa teneur en eau ; lorsqu'après avoir desséché dans le vide, on chauffe encore, pendant 8 heures, à l'étuve à vapeur, on peut admettre que toute l'eau est partie.

Lorsqu'il s'agit de fromages mous, il est nécessaire de les mélanger au préalable avec une quantité assez forte de sable, opération qu'on fait de la manière suivante. On dessèche le petit récipient avec une couche de sable de 1 centimètre et avec une petite baguette de verre, après quoi on établit la tare. Le fromage est alors placé sur la couche de sable, pesé, chauffé au bain-marie jusqu'à fusion, intimement mélangé, au moyen de la baguette de verre, avec le sable et finalement traité comme le fromage dur.

Dosage de la graisse. — Pour doser la graisse dans le fromage, on ne peut employer que les procédés d'épuisement, car on ne réussit à isoler toute la graisse, par le procédé d'extraction, qu'après une action de plusieurs jours et un broyage répété de la masse de fromage. Nous employons toujours le procédé d'épuisement de Schmid-Bondzynski (3). qui, au contraire, du procédé de Röse-Gottlieb, fournit non seulement la graisse neutre, mais encore les acides gras libres combinés à l'ammoniaque et provenant du dédoublement de la graisse.

Dosage des cendres. — En ce qui concerne la détermination des matières minérales dans le fromage, nous renvoyons aux dosages analogues dans le lait (4), mais il convient de faire remarquer que, dans le cas de fromage, l'acide chlorhydrique s'échappe déjà pendant la carbonisation, par suite de la formation, aux dépens des substances albuminoïdes, de grandes quantités d'acide phosphorique. Pour récupérer la totalité de chlore, il ne suffit pas de lessiver le charbon avant la calcination, mais il faut incinérer en présence d'un alcalin ou bien, ce qui vaut mieux encore, on mélangera intimement le fromage avec un mélange composé de une partie de salpêtre et de deux parties de carbonate de sodium et, après dessiccation, on chauffera avec précaution au creuset de platine fermé. Pour calculer la teneur en cendres totales, il est nécessaire de doser aussi le chlore dans les cendres obtenues de la manière ordinaire, en vue de pouvoir ajouter, défalcation faite de la quantité équivalente d'oxygène, le chlore chassé pendant l'incinération (la différence des deux dosages de chlore).

Il n'y a pas de perte de phosphore dans l'incinération de fromages ordinaires ; ce n'est qu'avec les fromages, préparés à l'aide de lait aigre, qu'il faut, pour doser le phosphore, incinérer en présence d'un corps alcalin.

Le tableau I renseigne sur les teneurs en eau, graisse, cendres exemptes de chlorure de sodium, chlorure de sodium et substances azotées des fromages examinés. Les dernières sont obtenues par multiplication de l'azote total par le facteur d'azote de la caséine.

Comme on voit, nous avons comparé aux fromages de gruyère, un fromage de Cheddar anglais de qualité supérieure et un fromage de brique préparé d'après le procédé du Limbourg. Les fromages de gruyère, à l'exception d'un fromage de Salzstein vieux d'un an, tous vieux d'environ 9 mois, ne diffèrent pas sensiblement les uns des autres. Il est clair que les deux fromages les plus lourds et les plus épais (6 et 7) contenaient la plus grande quantité d'eau et que les deux fromages les plus légers et les plus minces (3 et 4) renfermaient la plus forte proportion de sel. La teneur en graisse des fromages de gruyère est partout supérieure à celle de la caséine, mais, sous ce rapport. ils sont dépassés par le fromage de Cheddar examiné. Le fromage de brique analysé semble avoir été préparé au moyen de lait demi-gras. La teneur en cendres exemptes de chlore des fromages de gruyère constitue environ la dizième partie de la teneur en caséine. Dans le fromage de cheddar, et tout particulièrement dans le fromage de brique, la teneur en cendres exemptes de chlore est moindre.

(1) *Landw. Jahrbuch der Schweiz*, **1904**, 334, tableau I.
(2) Orla Jensen. — *Nyt Tidsskrift for Fysik og Kemi*, Copenhague, **1897**.
(3) *Zeitschr. analyt. Chem.*, **1894**, XXXIII, 186.
(4) Orla Jensen. — *Landw. Jahrbuch der Schweiz*, **1905**, 536.

TABLEAU I

Nos	Hauteur du fromage en cm.	Poids du fromage en kg.		Nature et aspect du fromage	Eau	Graisse	Azote total	Substances azotées	Cendres exemptes de NaCl	NaCl	Résidu apparent	Résidu corrigé
1	13	90	Fromages de Gruyère	Gonflé	31,65	32,41	4,35	27,80	2,92	2,73	2,89	2,11
2	15	95		Trop de trous	32,49	31,29	4,57	29,20	3,08	0,67	2,27	1,82
3	12	75		Première qualité	33,73	32,54	4,05	25,88	2,68	3,03	2,14	1,80
4	14,5	85		»	33,98	31,35	4,30	27,48	2,89	1,86	2,44	1,90
5	12,5	78		»	32,91	31,26	4,40	28,12	2,99	2,30	2,41	1,40
6	16,5	110		»	34,84	30,70	4,27	27,30	2,99	1,65	2,52	1,82
7	16	107		Trop peu de trous	34,98	31,32	4,10	26,20	2,77	2,32	2,41	2,22
8	13	80		Idem et un peu de glaesler.	33,57	32,29	4,28	27,32	2,74	1,79	2,29	1,36
9	15	96		Glaester sans trous	31,43	31,21	4,65	29,71	3,03	1,97	2,65	1,90
10	11,5	75		Petits trous et beaucoup de sel.	31,28	30,07	4,60	29,39	3,15	3,72	2,39	1,05
11	—	—		Fromage de Cheddar anglais	33,39	33,79	4,12	26,32	2,42	1,68	2,40	1,65
12	—	—		» Backstein	56,78	14,20	3,64	23,27	1,02	5,04	0,31	1,54

Ce n'est qu'avec le fromage de brique que la somme des constituants trouvés atteint approximativement 100 ; avec les autres fromages, il y a, en moyenne, un déficit de 2,4 %. Ce dernier est désigné dans le tableau précédent sous la rubrique de résidu « apparent », parce qu'il est influencé par l'erreur consistant à évaluer la totalité d'azote sous forme de caséine. Comme nous avons déterminé l'azote des acides monoaminés et l'ammoniaque (voir tableau VI), nous sommes en mesure de corriger cette erreur en partie, en multipliant l'azote des acides monoaminés par le facteur de la leucine (9,35) et en évaluant l'ammoniaque comme telle. De plus, il faut défalquer la quantité de phosphore correspondant à la caséine, vu qu'elle est déjà comprise dans les cendres. Ces corrections faites, la somme des constituants de fromage déterminés, défalquée de 100, donne le reste désigné, dans le tableau I, sous la rubrique de résidu corrigé. Celui-ci est constitué par les produits de fermentation du lactose, soit principalement par l'acide lactique, l'acide proponique et l'acide acétique et, à une exception près, il est de 1,4-2,2 %. On devait s'y attendre, car la masse fromagère de gruyère fraîche renferme, en moyenne, un peu plus de 2 % de lactose, et la teneur des fromages en produits de fermentation de ce sucre doit, par conséquent, être semblable, bien que toujours un peu plus faible. Il est vrai que cette teneur augmente un peu dans les premiers temps après la préparation du fromage à la suite des pertes d'eau, mais peu à peu elle diminue beaucoup plus fortement lors du salage et de la formation de trous, parce qu'il y a perte d'acide lactique par diffusion et par volatilisation. Ceci explique pourquoi le fromage de gruyère le plus vieux (10) contient le moins d'acide lactique.

Détermination de l'acidité. — Comme les acides produits par fermentation du lactose sont, en majeure partie, combinés à la chaux des phosphates et de la paracaséine (1), l'acidité de l'extrait fromager aqueux n'est dans aucun rapport avec l'acidité réelle du fromage. Pour déterminer ce dernier, on doit titrer la masse fromagère même. On fait cette détermination en broyant aussi complètement que possible 10 grammes de masse fromagère avec de l'eau à 40-50°, en portant le volume de l'émulsion à 100 centimètres cubes et en titrant à la sonde N/4. en présence de phénolphtaléine comme indicateur. Le titre trouvé, multiplié par 10, représente alors l'acidité du fromage. Avec les fromages vieux cependant, cette détermination de l'acidité ne présente que peu d'intérêt, car par suite de la formation d'ammoniaque, les fromages qui, à l'état jeune, étaient les plus acides deviennent souvent, à l'état mûr, les moins acides. C'est par le rapport qui existe entre l'azote et la chaux qu'on peut estimer le plus avantageusement l'acidité maxima qu'un fromage présentait les premiers jours après sa préparation, car plus il se forme d'acide pendant la fabrication ou les premières phases du murissement, plus il y a de chaux qui s'en va avec le petit lait et ce point de vue, nous devons à Ludwig Mähr les données réunies dans le tableau II. Les chiffres sont indiqués en unités pour cent de matière sèche exempte de graisse, ce qui n'est pas tout à fait aussi juste que s'ils étaient exprimés dans leur rapport avec l'azote, parce que la proportion de matière sèche exempte de graisse est influencée par les quantités accidentelles de chlorure de sodium.

TABLEAU II

Fromage de	Dans 100 parties de matière sèche exempte de graisse			Sur 100 parties P^2O^5, il y a CaO
	CaO	MgO	P^2O^5	
Gruyère, 1re qualité	3,97	0,11	4,15	95,6
» glesler	3,64	0,37	4,18	87,0
Gorgonzola	3,12	—	4,20	74,3
Appenzell	3,07	—	4,13	74,3
Gouda	2,85	—	4,25	67,1
Edam	2,62	—	3,96	66,2
Backstein	2,25	—	3,79	59,3
Acide	0,56	—	1,39	40,0

(1) Orla Jensen. — *Land. Jahrbuch der Schweiz.*, **1906**, 287.

Ce tableau mont.e que la teneur en acide phosphorique des fromages éprouve une diminution lorsque la teneur en chaux diminue considérablement ; le rapport entre la chaux et l'acide phosphorique peut aussi être utilisé pour évaluer l'acidité maximale d'un fromage. Ce fait peut s'expliquer parce que les phosphates solubles (primaires) ne se forment que lorsque l'acidité est forte, tandis qu'avec une acidité faible, la majeure partie du triphosphate de calcium ne se transforme que jusqu'au biphosphate.

Il est remarquable que les fromages durs de Hollande, les fromages de Gouda et d'Edam, qui sont préparés à l'aide de lait frais, renferment si peu de chaux. Cependant la perte en chaux pourrait être due à des causes autres que l'acidité. Il faut donc admettre que, dans les mêmes conditions, les petits fromages qui sont salés au bain de sel, perdent par diffusion plus de chaux que les grands fromages.

Il est très intéressant de noter que les glaeslers renferment moins de chaux que les gruyères normaux, ce qui prouve que la cause de la formation des glaeslers est due, dans les cas examinés, à du lait aigre. Mais seuls de nouveaux essais pourront établir si la forte proportion de magnésie dans les glaeslers est réellement en relation avec la formation des glaeslers ou bien si les fromages ont été, par hasard, salés avec du sel contenant de la magnésie.

Parmi les fromages que nous avons examinés, il y avait un glaesler prononcé (Q), et celui-ci présentait, au point de vue de la composition des cendres, des conditions normales.

Le tableau suivant contient les résultats de nos analyses de cendres.

TABLEAU III

Fromage de	Dans 100 parties de matière sèche exempte de graisse						Sur 100 p. P^2O^5 Ca	Az total / CaO
	Az total	Cendres exemptes de NaCl	CaO	MgO	P^2O^5	CaO + MgO + P^2O^5		
Gruyère N° 1	12,11	8,12	3,81	0,16	4,07	8,04	93,6	3,18
» » 2	12,61	8,51	4,10	0,16	4,14	8,40	99,0	3,08
» » 3	12,01	7,94	3,67	0,18	4,00	7,85	91,8	3,27
» » 4	12,40	8,34	4,00	0,18	4,05	8,23	98,8	3,10
» » 5	12,28	8,34	3,99	0,18	4,17	8,34	95,7	3,08
» » 6	12,39	8,68	4,07	0,20	4,15	8,42	98,0	3,05
» » 7	12,17	8,23	3,94	0,17	4,08	8,19	96,8	3,09
» » 8	12,54	8,04	3,81	0,17	3,89	7,87	97,9	3,29
» » 9	12,45	8,12	3,90	0,16	3,94	8,00	99,0	3,20
» » 10	11,90	8,14	3,76	0,18	4,00	7,94	93,9	3,17
Moyenne	12,31	8,25	3,91	0,17	4,05	8,13	96,5	3,15
Fromage de Cheddar	12,58	7,37	3,38	0,17	3,70	7,25	91,4	3,72
Backstein d'Allgau	12,54	3,56	1,21	0,13	1,96	3,30	61,9	10,34

Comme on voit, nos résultats moyens concordent bien avec ceux trouvés par Mähr, tandis que notre fromage de brique avait apparemment au commencement du mûrissement une acidité beaucoup plus forte que les fromages analysés par Mähr.

Comme d'après le tableau III, la somme chaux, magnésie et acide phosphorique n'est qu'un peu plus faible que les cendres exemptes de chlorure de sodium, on peut conclure que ces cendres ne renferment qu'une faible proportion de potasse et d'acide sulfurique. Au contraire du lait, les fromages sont des aliments pauvres en potasse. En ce qui concerne le soufre de la caséine, la majeure partie se volatilise déjà lors de l'incinération.

La dernière colonne du tableau III renferme le rapport entre l'azote total et la chaux, rapport qui, à notre avis, est la mesure la plus exacte pour la plns forte acidité que le fromage a présentée.

Dosage des acides gras volatils. — A côté des substances azotées, les acides gras volatils sont des constantes qui permettent le mieux de caractériser les différentes variétés de fromages. En ce qui concerne les méthodes analytiques, nous renvoyons au travail de l'un de nous (1).Nous nous bornerons à rappeler qu'on entend par « indice de distillation » le titre, exprimé en centimètres cubes de lessive déci-normale, du distillat provenant de 100 grammes de fromage et obtenu d'une certaine manière. Au point de vue particulier du fromage de gruyère, la formation de trous et celle d'acides gras volatils (notamment d'acide propionique) sont dans un rapport étroit (2).

Comme nos fromages de gruyère sont classés d'après la formation de trous (voir tableau I), le tableau suivant constitue une très belle image de ce fait.

(1) Orla Jensen. — *Landw. Jahrbuch der Schweiz*, **1904**, 319.
(2) V. Freudenweich et Orla Jensen. — *Landw. Jahrbuch der Schweiz*, **1906**, 320.

TABLEAU IV

Fromage de	Indice de distillation	Acide popionique cent. cubes de lessive nécessaire à la neutralisation	Acide acétique cent. cubes de lessive nécessaire à la neutralisation
Gruyère N° 1	107 centimères cubes	56	51
» » 2	94 » »	52	42
» » 3	82 » »	60	22
» » 4	72 » »	33	39
» » 5	72 » »	35	37
» » 6	66 » »	29	37
» » 7	52 » »	26	26
» » 8	61 » »	23	38
» » 9	46 » »	33	13
» » 10	36 » »	18	18
Cheddar anglais	56 » »	31	43

A signaler surtout la teneur relativement faible en acide propionique du fromage de Cheddar.

Examen de la graisse de fromage. — Pour déterminer les constentes de la graisse de fromage, indice d'iode d'après Hübl, indice de Reichest-Meissl d'après la méthode glycérino-sodique, indice de saponification d'après Köttstofer et indice acide (centimètres cubes de lessive normale pour 100 grammes de graisse), nous avons suivi les indications du « Schweizerisches Lebensbuch » de 1905.

Pour isoler la graisse, la masse fromagère a été traitée, comme dans le procédé de dosage de la graisse d'après Schmid-Bondzynski, par l'acide chlorhydrique de densité 1,1, au bain marie bouillant, jusqu'à complète dissolution. Lorsque, comme nous l'avons fait, on fait digérer 300 grammee de masse fromagère avec seulement 500 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, la dissolution nécessite 1 à 1 heure et demie. Après avoir éloigné la source de chaleur, on laisse le gobelet encore une demi-heure au bain-marie, pour que la graisse puisse se rassembler à la partie supérieure, et ensuite on refroidit fortement. On rejette l'acide chlorhydrique et le gâteau de graisse formé est lavé à l'eau froide, fondu avec de l'eau, de nouveau solidifié, lavé, etc., jusqu'à ce que les eaux de lavage soient exemptes d'acide chlorhydrique. Finalement. on dessèche le gâteau de graisse avec du papier à filtrer, on le fond et on filtre. Ce procédé simple, indiqué par Windisch [1], échoue parfois, surtout lorsque la graisse est fortement décomposée et qu'on n'a pas de glace à sa disposition, car on ne réussit pas à solidifier complètement le gâteau de graisse. On est alors obligé d'avoir recours au procédé indiqué par l'un de nous [2], procédé, du reste, qui n'est pas beaucoup plus compliqué et qui consiste à agiter avee de l'éther, à l'entonnoir séparateur, la solution chlorhydrique de fromage et de laisser partir l'acide chlorhydrique. On lave alors, à plusieurs reprises, la solution de graisse avec de l'eau à 40°, et finalement on filtre, évapore et dessèche.

L'acidité de la graisse isolée d'après le procédé à l'acide chlorhydrique sert de mesure au dédoublement qu'a subi la graisse dans le fromage [3].

Un essai de contrôle portant sur un beurre pur, prouve que la graisse des fromages n'est pas modifiée par le traitement à l'acide chlorhydrique décrit. Néanmoins, Breuser [4] a trouvé que la graisse obtenue par le procédé d'extraction présente des indices d'iode plus élevés que celle isolée par épuisement à l'eau acidifiée. Ce fait n'est cependant pas dû à ce que les acides gras non saturés aient, par traitement aux acides minéraux, absorbé ces acides par addition, car Windisch [5] obtient les mêmes indices d'iode et avec la graisse isolée par son procédé acide et avec la graisse épuisée par l'eau pure. La cause doit donc être expliquée par l'entrée dans les graisses, dans le procédé d'extraction due à l'éther, d'une proportion plus forte de combinaisons absorbant l'iode (la cholestérine peut-être).

Dans le tableau suivant, nous avons réuni les constantes obtenues par les deux procédés en question. A ajouter seulement que ce n'est qu'avec les fromages 5, 6 et 10 que nous avons suivi la méthode chlorhydrique primitive de Windisch ; avec les autres fromages, la solution acide a été, comme il est dit plus haut, épuisée par l'éther.

Ce tableau confirme le fait que les graisses obtenues par le procédé acide présentent généralement des indices d'iode plus faibles que celles isolées par le procédé d'extraction. Dans un travail antérieur [6], il a été indiqué que ce n'est que le beurre difficilement fusible à 37° qui montre encore un trouble. La graisse de nos fromages, obtenue d'après le procédé à l'acide chlorhydrique, fondait, à deux exceptions près, à 37° en un liquide clair, tandis qu'aucuue des graisses provenant du procédé d'extraction n'était complètement fondue à cette température, ce qui prouve la présence, dans ce deuxième cas, de substances difficilement fusibles. Ces deux échantillons de graisse à point de fusion le plus élevé provenaient, par hasard, des glaeslers 8 et 9, ce qui permettrait d'admettre que la consistance de la graisse de fromage peut avoir une influence sur la forme des trous [7].

(1) *Arb. Kaiserl. Gesundh. Amte,* Berlin, **1898**, XIV, 506.
(2) Orla Jensen. — *Land. Jahrb. der Schweiz,* **1904**, 326.
(3) *Forschungsber uber Lebensmittel,* **1899**, IV, 52.
(4) *Forschungsber uber Lebensmittel,* **1899**, IV, 52.
(5) *Arb. Kaiserl. Gesundheitsamte,* Berlin, **1900**, XVII, 281.
(6) Orla Jensen. — *Landw. Jahrbuch der Schweiz,* **1905**, 477.
(7) Orla Jensen. — *Landw. Jahrbuch der Schweiz,* **1906**, 149.

TABLEAU V

Fromage de	Indice d'iode		Indice de Reichert-Meisse		Indice de saponification		Indice acide	
	Procédé acide	Procédé d'extraction	Procédé acide	Procédé d'extraction	Procédé acide	Procédé d'extraction	Procédé acide	Procédé d'extraction
Gruyère No 1	35,08	37,16	27,91	28,61	228,9	229,1	20,10	17,40
» » 2	34,68	37,64	26,99	29,61	230,2	231,0	13,63	15,12
» » 3	35,64	37,68	28,00	27,75	232,0	228,2	14,97	9,72
» » 4	37,40	37,71	29,90	29,62	227,4	225,8	9,74	8,75
» » 5	36,91	38,26	25,49	27,42	227,0	227,5	10,43	10,86
» » 6	40,67	42,62	24,61	26,11	226,0	225,8	9,08	8,98
» » 7	37,07	39,25	26,33	27,19	229,0	227,3	7,80	9,03
» » 8	37 56	37,67	25,70	25,03	225,6	225,4	9,17	4,77
» » 9	38,60	38,52	26,68	25,20	226,4	226,6	12,90	4,52
» » 10	36,28	39,06	26,37	27,28	226,0	226,3	12,73	10,18

Le tableau V montre encore, ce qui, du reste, était à prévoir, que la graisse obtenue à l'aide d'acide a, dans la majorité des cas, des indices plus élevés que la graisse directement extraite par l'éther. Avec deux fromages (2 et 7), c'est le contraire cependant qui a lieu, exception qui pourrait être due à une petite quantité d'acide lactique (ou d'acides propionique et acétique). Ces acides, que le procédé chlorhydrique enlève, passent dans l'extrait éthéré, si, bien entendu, ils se trouvent à l'état de liberté dans le fromage. On n'a pu songer à purifier l'extrait éthéré au moyen d'éther de pétrole, parce que ce dernier, bien que rectifié au préalable, ne peut être chassé de grandes quantités de graisse, sans que la graisse subisse des modifications (oxydation ou pertes en acides gras libres).

Les petites différences que l'on constate entre les indices de saponification et les indices de Reichert-Meiss des graisses obtenues d'après les deux méthodes sont probablement dues surtout à la teneur plus ou moins forte en acides gras libres.

Dosage des substances azotées.— Tous les dosages d'azote ont été faits d'après le procédé de Kjeldahl, avec emploi d'oxyde cuivrique et de permanganate de potassium. Pour le dosage de l'azote total dans la masse fromagère fraîche, la prise d'essai ne doit pas être inférieure à 2 grammes, de peur qu'on n'opère pas sur des échantillons moyens.

Pour doser les substances azotées solubles dans l'eau, on triture bien 40 grammes de masse fromagères, dans un mortier, avec de l'eau à 40-50°, on verse l'émulsion, à l'aide d'un entonnoir, dans un ballon de 1 litre, on ajoute assez d'eau, on mélange bien et on porte au volume, après refroidissement. De cette manière, 35 centimètres cubes de liqueur filtrée correspondent à 1 gramme de fromage. Il est vrai qu'on commet une petite erreur en ce sens que la portion insoluble du fromage occupe un certain volume, mais cette erreur peut être corrigée, pour la plus grande partie, en chassant, lors du remplissage du ballon jaugé, la graisse au-dessus du trait de jauge.

Après un repos de 15 heures, à froid, en agitant de temps en temps, on soutire la goutte graisseuse et on filtre le liquide. On prélève, pour le dosage de l'azote soluble, 50 centimètres cubes de filtrat, et 100 centimètres cubes, pour celui de l'azote ammoniacal.

Pour le dosage des autres substances azotées, on verse 50 centimètres cubes de filtrat dans un ballon jaugé de 100 centimètres cubes, on ajoute les précipitants nécessaires, on remplit à la marque et on mélange bien ; le lendemain on filtre et on décompose, par le procédé de Kjeldahl, 50 centimètres cubes (1 gramme de fromage) de nouveau filtrat.

Le procédé qui est décrit ici diffère par les deux principaux points suivants du procédé de Bondzynski (1).

1° Les différents dosages d'azote sont opérés directement dans la masse fromagère fraîche, et non dans le fromage desséché et dégraissé. La dessiccation de grandes quantités de fromage dans le vide, à la température ordinaire, et le traitement ultérieur à l'éther exigent beaucoup de temps, et la dessiccation entraîne, comme l'a déjà montré Bondzinski, une perte d'ammoniaque. Dans le cas de fromages mous, cette perte peut être si considérable qu'il se forme, dans les exsiccateurs à vide, près des bords de l'acide sulfurique, des croûtes de sulfate d'ammonium. De plus, en mélangeant la masse interne avec la couche externe riche en enzymes, il y a danger que le mûrissement du mélange continue pendant la dessiccation et qu'en traitant par l'éther, quelques-unes des substances albuminoïdes solubles deviennent insolubles.

Finalement, pour pouvoir réduire tous les résultats obtenus à la masse fromagère fraîche, il n'est pas seulement nécessaire de connaître sa teneur en eau et en graisse, mais encore celle de la poudre de fromage desséchée et dégraissée. On évite toutes ces difficultés en traitant, comme il est décrit plus haut, la masse fromagère par une quantité d'eau chaude suffisante, pour maintenir la graisse en fusion, pendant le broyage. On obtient alors, comme l'a montré l'un de nous (2), les mêmes résultats qu'avec l'autre méthode compliquée, du moins avec les fromages durs, car avec les fromages mous une comparaison n'est pas possible. Le seul inconvénient réside en ce qu'on est obligé de travailler vite, la masse fromagère fraîche ne se conservant pas.

(1) *Landw. Jahrbuch der Schweiz*, **1894**, 189.
(2) Orla Jensen. — *Landw. Jahrbuch der Schweiz*, **1900**, 231.

2° Au lieu de faire les différents dosages d'azote dans les précipités, on les fait dans les portions aliquotes des liquides filtrés. Le lavage complet de précipités de ce genre est difficile, parce que leur solubilité est influencée par les moindres modifications dans les teneurs en sels et en acides du liquide au sein duquel ils se trouvent. C'est ainsi qu'on a fréquemment l'occasion de constater que le liquide du lavage, après avoir coulé clair pendant un certain temps, commence tout d'un coup à devenir opalescent, fait qui est dû à ce que certains sels, nécessaires pour la précipitation et entraînés, en partie, par le précipité, sont éliminés, à tel point que le précipité recommence à se dissoudre (1). On évite cette incertitude en n'opérant que sur des portions aliquotes du liquide filtré. L'erreur que l'on commet du chef du volume occupé par le précipité est négligeable, pour peu qu'on opère sur des solutions diluées ; on gagne, au contraire, beaucoup de temps, n'étant pas obligé de recueillir sur le filtre la totalité du précipité. Dans l'analyse des substances azotées du lait aussi, cette méthode est la seule qui permette de mener de front un grand nombre de dosages (2).

Pour précipiter les corps albuminoïdes solubles du fromage, Beneke et Schulze (3) ont recommandé l'acide tannique ; l'un de nous (4) a également proposé ce précipitant. En solution acético-alcoolique, un excès de ce réactif ne semble pas redissoudre les précipités formés dans l'extrait de fromage. Bondzynski et, après lui, Stutzer (5) ont proposé l'acide phosphotungstique. Mais comme cet acide précipite aussi l'ammoniaque, les acides diaminés et des peptides supérieures des acides monoaminés, il se prête plutôt à la séparation des acides monoaminés et de leurs peptides inférieures d'avec les autres substances azotées. Et il rend de bons services, à ce point de vue.

Dans ces derniers temps, Winterstein et Bissegger (6) ont employé encore, à côté d'acide phosphotungstique et d'acide tannique, de l'hydrate cuivrique, de l'acétate de plomb, de l'acide trichloracétique et du chlorure stanneux. A l'exception de l'acidephosphotungstique, ces réactifs ont fourni presque les mêmes résultats, si ce n'est qu'avec le chlorure stanneux, la précipitation était incomplète la plupart du temps. Dans le présent travail, nous avons essayé tous ces précipitants de l'albumine, sauf l'acide trichloracétique. Voici les quantités que nous avons employées :

Pour la précipitation par l'acide phosphotungstique, il a été fait usage de 50 centimètres cubes d'extrait de fromage, de 25 centimètres cubes d'acide sulfurique à 25 °/₀ et de 20 centimètres cubes d'acide phosphotungstique en solution à 10 °/₀. Cette dernière quantité suffisait amplement, avec les fromages examinés, pour la précipitation complète ; 10 centimètres cubes d'acide phosphotungstique étaient insuffisants, dans quelques cas. En traitant le filtrat d'après Kjeldahl, il y a de forts soubresauts, jusqu'à ce que l'acide tungstique, mis en liberté, soit brûlé sur les bords du verre. Pour empêcher ces soubresauts, Winterstein et Bissegger recommandent d'ajouter beaucoup d'oxyde cuivrique.

Pour la précipitation par l'hydrate cuivrique, on a opéré comme suit. 50 centimètres cubes d'extrait de fromage, chauffés à 75°, ont été additionnés de 5 centimètres cubes de solution saturée d'alun de potassium, et de 10 centimètres cubes de solution d'hydrate cuivrique ammoniacale de Stutzer, bien mélangés, étendus d'eau après refroidissement et agités souvent. Pour avoir une préctpitation complète, il faut laisser reposer au moins 6 heures, comme l'a montré v. Wolosewicz (7). Comme le filtrat provenant du précipité cuivrique donne lieu à une très violente réaction, quand on le chauffe avec l'acide sulfurique, il faut être très prudent au début de la décomposition, d'après Kjeldahl.

Le réactif tannique employé était le réactif de l'albumine d'Alure'n, c'est-à-dire 4 grammes d'acide tannique exempt d'albumine, 190 centimètres cubes d'alcool à 50 °/₀ et 8 centimètres cubes d'acide acétique à 25 °/₀. Avec les fromages examinés, 10 centimètres cubes de cette solution suffisaient pour produire, dans 50 centimètres cubes d'extrait, la précipitation normale. La précipitation par l'acide tannique ne devenait pas plus complète par l'addition de quantités variables de chlorure de calcium, ce qui permet d'admettre que les extraits de fromages renferment déjà une quantité suffisante de sel neutre (chlorure de sodium).

Comme acétate de plomb, il a été fait usage de la liqueur officinale, soit 30 parties d'acétate de plomb et 10 parties d'oxyde de plomb pour 100 parties d'eau. Avec 0,5-1 centimètre cube de liquide, on obtient, dans 50 centimètres cubes d'extrait, la précipitation maxima. Comme le moindre excès de réactif redissout une partie du précipité formé, on est forcé de faire, pour chaque fromage, plusieurs essais préliminaires, ce qui fait que ce précipitant ne se prête guère à un grand nombre d'analyses parallèles.

Le chlorure stanneux était employé sous forme de solution de Schjerning (8), qu'on obtient en dissolvant 50 grammes d'étain râpé dans une grande quantité d'acide chlorhydrique concentré, en réduisant 130 grammes et en portant alors à 1 litre. Pour empêcher une oxydation, le réactif est conservé dans de petits flacons bien bouchés. Lorsqu'on n'ajoutait pas simultanément des sels neutres, cette solution ne produisait, dans l'extrait de fromage, qu'une opalescence. Mais en additionnant au préalable les 50 centimètres cubes d'extrait, d'abord de 10 centimètres cubes d'une solution à 10 °/₀ de chlorure de calcium et ensuite de 5 centimètres cubes de solution de chlorure stanneux, nous obtenions, la plupart du temps, une précipitation des substances albuminoïdes aussi complète qu'avec l'acide tannique.

Les réactifs accessoires, employés concurremment avec les réactifs précipitants, provoquent déjà par eux-mêmes des précipités dans les extraits de fromage et même très abondants, avec quelques fro-

(1) *Zeitschr. physiol. Chem.*, **1889**, XIII, 145.
(2) Orla Jensen. — *Landw. Jarhbuch. der Schweiz*, **1903**, 535.
(3) *Landwirt. Jahrbucher*, **1887**, XVI, 317.
(4) Orla Jensen. — *Nyt. Tidsskrift fur Fysik og Kemi*, **1897**.
(5) *Zeitsch. analyt Chem.*, **1896**, XXXV, 496.
(6) *Zeitschr. physiol Chem*, **1906**, XLVII, 1.
(7) Dissertation inaugurale. Kœnigsberg, **1905**.
(8) *Zeitschr. analyt. Chem.*, **1898**, XXXVII, 414.

TABLEAU VI

Fromage de	Azote soluble	Azote précipité par						Azote dans les filtrats provenant de			Azote ammoniacal	$c + d$	$a - (c + d)$
		Chaleur	Chlorure stanneux	Acide tannique	Acétate de plomb	Hydrate de cuivre	Acide phosphotungstique	Acide tannique (a)	Hydrate de cuivre (b)	Acide phosphotungstique (c)			
Gruyère N° 1	28,17	1,28	6,35	6,22	6,77	8,83	14,59	21,95	19,34	13,58	3,70	17,28	4,67
» 2	28,29	1,71	7,24	7,24	8,29	10,66	14,46	21,05	17,63	13,83	3,68	17,51	3,54
» 3	31,19	5,71	12,81	12,26	10,89	16,65	19,94	18,93	14,54	11,25	2,35	13,60	5,33
» 4	30,36	4,38	8,46	8,46	10,36	13,38	17,08	21,90	16,98	13,28	2,97	16,25	5,65
» 5	31,77	3,85	9,62	8 66	11,27	14,44	16,78	23,11	17,33	14,99	1,76	16,75	6,36
» 6	33,99	2,50	12,42	11,50	14,77	16,34	18,48	22,89	17,65	15,54	1,50	17,04	5,45
» 7 (1)	34,88	2.05	5,66	8,83	8,24	13,52	19,82	26,05	21,36	15,06	5,35	20,41	5,64
» 8	36,39	3,39	11,03	10,06	13,02	16,63	21,12	25,23	19,76	15,27	2,12	17,39	7,84
» 9	33,90	8,09	12,13	12,55	12,93	15,22	18,32	21,35	18,68	15,58	2,87	18,45	2,90
» 10	33,92	2,80	8,35	6,19	8,99	13,08	15,78	27,43	20,84	18,14	2,33	20,47	6,96
Cheddar anglais	33,90	2,60	9,66	9,72	10,35	13,45	19,30	24,18	20,45	14,60	3,44	18,04	6,14
Brique d'Allgau	90,17	15,94	58,75	68,07	65,52	64,70	83,88	22,10	25,47	6,29	10,95	17,24	4,86

(1) Par la conservation, le fromage N° 7, incomplètement desséché, était attaqué par les moisissures, d'où sa teneur extraordinairement élevée en ammoniaque. Les données relatives à ce fromage n'ont donc pas de valeur absolue.

TABLEAU VII

Fromage de	Azote précipité par						Azote ammoniacal	Azote des acides monoaminés	Azote des acides diaminés
	Chaleur	Chlorure stanneux	Acide tannique	Acétate de plomb	Hydrate de cuivre	Acide phosphotungstique			
Gruyère N° 1	4,54	22,54	22,08	24,03	31,35	51,79	13,14	48,21	16,58
» 2	6,04	25,59	25,59	29,30	37,68	51,11	13,01	48,89	12,51
» 3	18,31	41,07	39,31	34,92	53,38	63,93	7,54	36,07	17,09
» 4	14,43	27,86	27,86	34,12	44,07	56,26	9,78	43,74	18,61
» 5	12,12	30,28	27,26	35,48	45,45	52,82	5,54	47,18	20,02
» 6	7,36	36,54	33,83	43,46	48,07	54,28	4,41	45,72	16,04
» 7	5,89	16,23	25,32	23,62	38,76	56,82	15,34	43,18	16,17
» 8	9,53	30,31	30,66	35,78	45,70	58,04	5,83	41,96	21,54
» 9	28,86	35,78	37,02	38,15	44,90	54,05	8,47	45,95	8,56
» 10	8,26	24,62	19,13	26,50	48,56	46,52	6,87	53,48	20,50
Cheddar anglais	7,67	28,49	28,65	30,53	39,68	56,93	12,61	43,07	18 11
Brique d'Allgau	17,68	65,16	75,49	72,66	71,75	93,03	12,14	6,98	5,39

mages. C'est ainsi que nous avons précipité, dans le cas de fromages de brique examinés par nous :

Avec l'acide sulfurique à 25 °/₀ seul	60,97 °/₀	de l'azote total
» » » et l'acide phosphotungstique	83,88 »	»
Avec la solution concentrée d'alun seule	61,58 »	»
» » » et l'hydrate cuivrique	69,16 »	»
Avec la solution à 10 °/₀ de chlorure de calcium seule	44,52 »	»
» » » » » et le chlorure stanneux	58,75 »	»

Selon le procédé de Wristerstein et Bissegger, nous avons également déterminé, dans les extraits de fromages, les matières albuminoïdes coagulables, mais sans addition d'acides ou d'alcool, parce que ces réactifs précipitent parfois plus que la chaleur seule. C'est ainsi que nous avons précipité avec nos fromages de brique :

Par la chaleur seule	15,94 °/₀	de l'azote total
Par l'acide acétique dilué à la température ordinaire	54,56 »	»
Par la chaleur et l'acide acétique	55,91 »	»

Les tableaux suivants indiquent les quantités d'azote précipitées dans les extraits de fromage examinés, par les réactifs dont il a été question. Les chiffres du tableau VI sont exprimés en unités pour cent de l'azote total, ceux du tableau VII de l'azote soluble dans l'eau.

Examinons d'abord les chiffres relatifs aux fromages de gruyère. Nous voyons qu'ici l'azote soluble dans l'eau constitue, la plupart du temps, 1/3 de l'azote total et l'azote ammoniacal (le fromage n° 7 moisi excepté) rarement plus de 1/30. Ces chiffres ont été confirmés par un grand nombre d'autres analyses. En ce qui concerne l'azote des acides monoaminés — nous appelons ainsi l'azote non précipitable par l'acide phosphotungstique —, il constitue, avec les fromages examinés, vieux de 9 mois, 42-48 °/₀ de l'azote total, avec les gruyères plus vieux cependant (tel le n° 10), il constitue le plus souvent 50-60 °/₀ de l'azote total. Ces faits s'expliquent par ce que les bactéries lactiques, auxquelles le fromage de gruyère doit son murissement, forment avec la caséine (et la paracaséine) presque exclusivement des acides monoaminés et très peu seulement d'ammoniaque ou d'autres corps (1). Il est plus difficile de comprendre pourquoi le gruyère renferme des quantités notables de substances albuminoïdes solubles, car celles qui sont introduites avec le petit lait, constituent à peine 0,5 °/₀ des substances azotées totales. On trouve cependant déjà dans la masse fromagère fraîche 5 °/₀ d'azote soluble, et lorsqu'on considère la facilité avec laquelle le fromage se dissout dans les acides, facilité sur laquelle Laxa (2) surtout a attiré l'attention, il n'est pas impossible que la majeure partie d'albumines solubles contenues dans le gruyère soit constituée par des albuminates acides. Et, en effet, nos recherches plaident en faveur de cette hypothèse. Schjerning et, plus tard, Weis (3) ont montré que le chlorure stanneux ne précipite que les albumines vraies et la toute première phase de la protéolyse, tandis que l'acide tannique déplace même une partie des peptones vraies.

Dans les extraits provenant des gruyères (sauf le gruyère moisi) cependant, l'acide tannique ne précipite pas une quantité plus grande d'azote que le chlorure stanneux, d'où il faut conclure que les substances albuminoïdes solubles de cette variété de fromage sont assez complexes. Ce qui plaide encore en faveur de cette manière de voir, c'est le fait qu'une partie de ces substances se coagule déjà par la chaleur, ce que les albuminates acides font plus ou moins complètement, suivant la teneur en sels de la solution.

Avec l'acétate de plomb, la précipitation est généralement un peu plus forte qu'avec le chlorure stanneux et l'acide tannique, parce que, comme l'ont montré Winterstein et Bissegger, le précipité produit par l'acétate de plomb entraîne des substances azotées non albuminoïdes, substances qui ne sont pas même précipitées par l'acide phosphotungstique.

L'hydrate de cuivre précipite dans l'extrait provenant de fromage de gruyère, toujours beaucoup plus d'azote que les réactifs dont il vient d'être question. Cette particularité pouvait plaider en faveur de la présence de peptones qui, suivant les recherches de v. Wolosewicz, sont plus abondamment précipitées par l'hydrate de cuivre que par l'acide tannique. Cependant Bondzynski n'a pu constater avec certitude la présence de peptones vraies que dans les fromages de Roquefort et de Camembert, c'est-à-dire fromages dans le murissement desquels interviennent des moisissures, ce qui fait que la forte précipitation de matière azotée par l'hydrate de cuivre est plutôt due à ce que les sels de cuivre de différents acides aminés sont difficilement solubles et cristallisent, dès lors, peu à peu, après l'addition d'hydrate de cuivre. C'est cette explication qui est exacte; cela résulte de ce que, dans nos analyses, la somme de l'azote des acides monoaminés et de l'azote ammoniacal ($c + d$) est, dans beaucoup de cas, p.esqu'aussi considérable que la quantité d'azote dans le filtrat provenant du précipité cuivrique (b).

Si donc ce précipité ne contenait pas d'acides aminés, à côté des substances albuminoïdes, il ne resterait pas d'azote pour les acides diaminés, dont la présence a été constatée dans les fromages de gruyère. Il est, par conséquent, probable qu'avec les fromages de gruyère, les différences entre l'azote passant dans le précipité produit par l'acétate de plomb et dans celui formé par l'hydrate de cuivre, d'une part, et l'azote entrant dans les précipités dus à l'action respective du chlorure stanneux et de l'acide tannique, il est probable que ces différences sont déterminées par des substances azotées non albuminoïdes et que les derniers réactifs — parce que donnant toujours des résultats bien concordants

(1) Orta Jensen. — *Landw. Jahrbuch der Schweiz*, **1904**, 358.
(2) Milchwirssch. — *Centralbl.*, **1905**, I, 538.
(3) Dissertation inaugurale. Copenhague, **1902**.

— précipitent déjà toutes les substances albuminoïdes solubles. C'est pour raison que nous admettons que la différence entre l'azote non précipitable par l'acide tannique et la somme formée par l'azote des acides monoaminés et l'azote ammoniacal $a - (c + d)$, est principalement constituée par l'azote des acides diaminés [1].

Ce qui a été dit à propos du fromage de gruyère, s'applique également (par hasard) au fromage anglais de Cheddar [2].

Une étude plus détaillée de chacun des produits de décomposition des albuminoïdes révèlerait certainement des différences, car il n'est guère admissible que la saveur différente de ces deux espèces de fromages soit due à une teneur différente en chaux et en acide propionique.

Lorsque nous passons maintenant au fromage de brique, nous voyons une image tout autre. Ici c'est précisément la forte proportion de substances azotées solubles et d'ammoniaque, à côté d'une quantité relativement faible d'acide aminé, qui attire l'attention. Comme la portion principale des substances albuminoïdes solubles est déjà précipitée par l'acide acétique dilué (55 °/₀ de l'azote total contre 59 °/₀ par le chlorure stanneux), il est probable que ces substances ont été transformées, en majeure partie, à l'état soluble par l'ammoniaque. En outre de ces albuminates alcalins et, le cas échéant, d'albumoses primaires, il y a encore, dans le fromage de brique, des substances protéiques plus simples, se laissant précipiter par l'hydrate cuivrique, l'acétate de plomb et surtout l'acide tannique. Le réactif d'Alm'en semble être le meilleur agent de précipitation de l'albumine dans l'analyse des fromages. Le fait que, dans le cas de fromage de brique, l'hydrate de cuivre précipite si peu d'azote est en raison directe de la faible quantité d'acides monoaminés que renferment ces fromages.

Les quantités d'ammoniaque, indiquées dans les tableaux précédents, ont été déterminées par la méthode de Winterstein et Bissegger, c'est-à-dire distillation dans le vide à 40°, en présence de magnésie.

Cette méthode est théoriquement la seule méthode possible, parce que par distillation, à haute température, de l'extrait de fromage avec la magnésie ou bien avec le carbonate de baryum, recommandé par Stutzer, l'opération n'a pas de terme certain, de petites quantités d'ammoniaque distillant sans cesse. Les substances fromagères qui se décomposent ainsi peu à peu pendant la distillation, semblent pourtant être les mêmes qui mettent en liberté de l'ammoniaque pendant le murissement, car nous avons observé que, plus il y a d'ammoniaque dans un fromage, moins il passe d'ammoniaque par une seconde distillation de l'extrait de fromage. Du reste, la différence entre les quantités d'ammoniaque obtenues dans le vide et à la pression ordinaire est le plus souvent si minime, qu'elle est négligeable par rapport aux autres sources d'erreur dont est entachée l'analyse des fromages.

Le tableau VIII renferme, en unités pour cent de l'azote total, les résultats des dosages d'ammoniaque faits d'après les trois méthodes en question. Dans la distillation à la pression ordinaire, 100 centimètres cubes d'extrait de fromage et 100 centimètres cubes d'eau ont été chauffés sur l'amiante exactement pendant une demi-heure.

TABLEAU VIII

Fromage de		Distillation avec $BaCO^3$ et la pression ordinaire	Distillation avec MgO	
			Dans le vide	et la pression ordinaire
Gruyère	N° 1	3,02	3,70	3,32
	» 2	3,63	3,68	3,07
	» 3	2,22	2,35	2,22
	» 4	3,21	2,97	3,36
	» 5	1,78	1,76	1,81
	» 6	1,43	1,50	1,61
	» 7	5,27	5,35	5,45
	» 8	1,46	2,12	2,49
	» 9	2,95	2,87	3,06
	» 10	2,36	2,33	2,51
Cheddar		3,23	3,44	3,60
Brique d'Allgau		12,72	10,95	11,02

(1) Winterstein et Bissegger désignent cette quantité d'azote sous le nom d'azote basique, parce que des bases véritables comme la tétraméthylènediamine et la pentaméthylènediamine, passent également dans la fraction des acides diaminés. Aussi longtemps cependant que la plus importante de toutes les bases azotées, l'ammoniaque est défalquée, nous croyons que la désignation d'azote des acides diaminés est plus appropriée.

(2) Il faut faire remarquer cependant que ce fromage était vieux de deux ans environ. Si l'analyse avait porté sur un échantillon aussi jeune que les gruyères examinés, on aurait indubitablement obtenu moins d'acides aminés.

ÉLECTROCHIMIE

Séparation quantitative de l'étain d'avec le manganèse, le fer et le chrome par l'électrolyse.

Par **M. N. Puschin.**

(*Journal de la Société physico-chimique russe*, XXXVIII, 764).

On a montré dans un des précédents mémoires (1), un procédé de séparation quantitative de l'étain d'avec le nickel et le cobalt, basé sur la propriété de ces derniers de ne point se séparer des solutions acides d'acides oxaliques.

A priori, il était déjà très vraisemblable que, le fer, comme troisième métal du groupe du fer, ainsi que le manganèse et le chrome très rapprochés, dans le système, des trois métaux précédents, ne se séparaient point des solutions acides d'acides oxaliques et permettaient ainsi de les isoler quantitativement de l'étain.

Ces prévisions se sont réalisées complètement en ce qui regarde le fer et le manganèse, et partiellement en ce qui regarde le fer, étant donnée la propriété de celui-ci de former des sels oxaliques, des protoxydes aussi bien que des oxydes.

Séparation de l'étain d'avec les combinaisons protoxydes du fer et du manganèse

Les oxalates des protoxydes du manganèse et du fer sont complètement analogues à ceux du nickel et du cobalt : ils sont difficilement solubles dans une solution acide d'acide oxalique ; ils donnent des précipités de couleur jaune clair pour le fer et blanchâtre pour le manganèse, si l'on chauffe la solution presque jusqu'à ébullition. Comme le nickel et le cobalt, ni le fer, ni le manganèse ne se séparent par le courant de la solution en équilibre avec ces précipités. Cela ressort des expériences que voici : A 25 centimètres cubes de solution de sulfate de fer ou de manganèse contenant environ 0,5 gr. de fer ou de manganèse, on a ajouté 25 centimètres cubes d'une solution d'oxalate acide d'ammonium, saturé à la température de chambre et 100 centimètres cubes de la même solution d'acide oxalique. On a fait chauffer, presque à ébullition, le liquide qui a donné un précipité d'oxalate de protoxyde de fer ou de manganèse.

Après avoir fait reposer la solution, on a soumis le liquide à l'électrolyse, sous la température de chambre. En voici les résultats sous forme de tableau :

TABLEAU I

Essais	Poids du cathode avant l'expérience	Tension aux électrodes	Densité du courant par décim. carré	Durée de l'expérience	Poids du cathode après l'expérience
Essais avec le manganèse . . .	13,1764	3,2 volts	2,5 ampères	2 h. 35 min.	13,1764
	13,1764	4,2 »	4 »	1 » 25 »	13,1764
Essais avec le fer	13,4234	3,2 »	4,5 »	2 » 50 »	13,4234
	12,4234 (?)	3,5-4,2 volts	4 »	1 » 48 »	13,4234

Il ressort du tableau ci-dessus que, dans les conditions sus-indiquées, le courant ne sépare de la solution ni le fer, ni le manganèse. Comme l'étain est facilement séparable quantitativement des solutions acides de bioxalate avec le bioxalate d'ammonium (méthode de Klassen), il est clair qu'il est aisé de séparer ainsi quantitativement l'étain du manganèse et du fer, quand ceux-ci se trouvent dans la solution sous l'aspect de dérivés de protoxydes.

Cependant, il faut observer que, dans les analyses, on trouve le fer beaucoup plus souvent dans les combinaisons d'oxyde que de protoxyde ; puis les combinaisons de protoxyde se transforment facilement en combinaisons d'oxyde, sans y introduire aucun nouveau métal, le brome, par exemple. C'est pourquoi, en étudiant la méthode de séparation électrolytique de l'étain d'avec le fer, il faut songer surtout aux combinaisons d'oxyde de fer. Il en est de même, dans une certaine mesure, pour le manganèse. Mais il était beaucoup plus difficile de séparer l'étain des dérivés d'oxyde de fer.

Les bioxalates de fer (ou de manganèse) et d'ammonium, contrairement aux dérivés de protoxydes, se solubilisent dans une solution d'acide oxalique ; par contre, le sel d'oxyde ferrique, sous

(1) *Journal de la Société physico-chimique russe*, XXXVII, 828.

l'influence du courant à la cathode, se recompose facilement en sel de protoxyde qui, insoluble dans l'acide oxalique, se précipite en partie au fond du récipient et en partie enveloppe la cathode, empêchant ainsi la précipitation régulière de l'étain. Les différents essais faits pour trouver un moyen de sortir de la difficulté n'ont donné, jusqu'ici, aucun résultat satisfaisant ; on ne saurait, en conséquence, considérer le problème de séparation de l'étain d'avec le fer qu'à moitié résolu, notamment par rapport au protoxyde de fer.

Séparation de l'étain des composés d'oxyde de manganèse

La question de la séparation de l'étain des combinaisons d'oxyde de manganèse se présente plus favorablement.

En présence d'une quantité suffisante d'acide oxalique, si la tension, dans les conditions d'expérience indiquées ci-dessus, ne dépasse pas 3 volts, la densité du courant n'étant pas trop grande, le manganèse ne se dégage à la cathode, ni sous forme de métal, ni sous celle de protoxyde d'oxalate insoluble, de sorte que sa séparation complète de l'étain est possible. C'est ce qui ressort des expériences suivantes :

Environ 0,5 gr. d'étain et 0,5 gr. de manganèse ont été dissous dans un mélange d'acide chlorhydrique et de brome. La solution, neutralisée par l'ammonium, a été ajoutée à une solution de 25 centimètres cubes d'oxalate d'ammonium, saturée à la température de la chambre ; dans ce liquide, on a ensuite versé une solution de 100 centimètres cubes d'acide oxalique, saturée à la température de la chambre, le tout a été délayé dans 200-250 centimètres cubes d'eau, puis soumis à l'électrolyse, à la tension de 25 volts, la densité du courant étant de 1 ampère par décimètre carré, à la température de la chambre. Au lieu de manganèse métallique, on a pris, dans quelques expériences, du sulfate de manganèse de façon à avoir environ 0,5 gr. de manganèse dans la solution.

Le tableau II donne les résultats de ces expériences :

TABLEAU II

	Quantités prises pour l'analyse	Tension aux électrodes	Densité du courant par décimètre carré	Résultat	°/o
1. Sn (étain) . . . . Mn (manganèse)	0,4269 gr. 0,5 »	2,2-2,6 volts	0,8-1 ampère	Sn-0,4260	98,79
2. Sn (étain) . . . . Mn (manganèse)	0,4634 » 0,5 »	2,2-2,9 »	0,8-1 »	Sn-0,4623	99,76
3. Sn (étain) . . . . Mn (manganèse)	0,5253 » 0,7630 »	2,2-2,8 »	0,8-2 ampères	Sn-0,5244	99,83
4. Sn (étain) . . . . Mn (manganèse)	1,0761 » 0,5 »	2,2-2,9 »	1,5-3 »	Sn-1,0760	99,99

On voit, d'après ce tableau, que le procédé indiqué de séparation électrolytique de l'étain et du manganèse donne des résultats pleinement satisfaisants. Il est indispensable de faire observer, qu'à moitié de l'électrolyse, il est utile d'ajouter de 5 à 10 grammes d'acide oxalique pour que la solution conserve assez d'acidité. Puis, ainsi qu'il a été dit plus haut, il ne faut pas augmenter la tension des électrodes au-dessus de 3 volts, attendu que, dans ces conditions, des traces de manganèse peuvent se dégager. La densité du courant ne doit pas être trop grande, elle ne dépassera pas, par exemple, de 3-4 ampères environ par décimètre carré, car le dégagement trop abondant d'hydrogène à la cathode peut occasionner, bien qu'à un faible degré, une réduction du sel d'oxyde de manganèse en sel de protoxyde insoluble, ce qui n'est, assurément, pas à désirer.

Séparation de l'étain et du chrome

La séparation de ces deux métaux est la plus facile et la plus nette de toutes. Le chrome ne se dégage point sous l'action du courant dans une solution acide d'acide oxalique. Les expériences le démontrent.

Environ 0,5 gr. de chrome ont été dissous dans un mélange d'acide chlorhydrique et de brome. Comme dans les précédentes expériences, on a ajouté à la solution neutralisée à l'ammoniaque, 25 centimètres cubes d'une solution d'oxalate d'ammonium, saturée à la température de la chambre, et 100 centimètres cubes de la même solution d'acide oxalique, après quoi, le liquide a été électrolysé :

TABLEAU III

Poids de la cathode avant l'expérience	Tension aux électrodes	Densité du courant par décimètre carré	Durée de l'expérience	Poids de la cathode après l'expérience
13,6609	2,9-4 volts	4,8-5,6 ampères	1 h. 20 min.	13,6609
13,6609	5,0 »	9,2 »	2 » 25 »	13,6606

Les deux expériences faites montrent clairement que le chrome ne se dégageait pas de la solution dans ces conditions. Ensuite, on a dissous, dans un mélange d'acide chlorhydrique contenant du brome, environ 0,5 gr. d'étain et à peu près autant de chrome ; on a ajouté à la solution neutralisée 25 centimètres cubes d'une solution d'oxalate d'ammonium, saturée à la température de chambre, et 100 centimètres cubes de la même solution d'acide oxalique ; tout le liquide, délayé dans environ 200, 250 centimètres cubes d'eau, fut soumis à l'électrolyse. Les résultats sont consignés dans le tableau IV :

TABLEAU IV

	Quantités prises pour l'analyse	Tension aux électrodes	Densité du courant par décimètre carré	Résultat	°/₀
1. Sn (étain)	0,5518 gr.	2,5 volts	1,2 ampères	0,5505 gr.	99,77
Cr (chrome).	0,58 »				
2. Sn (étain)	0,5090 »	4,0 »	5 »	0,5089 »	99,98
Cr (chrome).	0,5 »				
3. Sn (étain)	0,5516 »	3,9 »	5 »	0,5514 »	99,96
Cr (chrome).	0,53 »				

On voit clairement par ce tableau (IV) que la séparation de l'étain et du chrome se fait très nettement d'après le procédé décrit, et que les résultats obtenus pour l'étain sont très satisfaisants.

Dosages électrolytiques

Les travaux qui vont être résumés, font partie des *Contributions of the John Harrison laboratory of Chemistry*, ils ont trait au dosage et à la séparation électrolytique de métaux en employant une anode rotative. Ce dispositif, introduit dans la science par Exner, permet d'opérer très rapidement.



J.-R. Withrow a étudié la précipitation électrolytique de l'or d'une solution de chlorure aurique, en présence de cyanure de potassium et de sulfure de sodium ; l'appareil dont il s'est servi est celui d'Ingham [1] et les précautions énumérées par Exner [2] ont été suivies dans les expériences avec le cyanure.

Les premiers essais ont confirmé les observations d'Exner, en montrant, néanmoins, un minimum de temps plus faible que celui indiqué par ce savant. Les dépôts, lavés sans interruption du courant, étaient d'un beau jaune et formés d'aiguilles microscopiques très adhérentes.

Le tableau ci-dessous résume une série d'essais entrepris dans le but de chercher le minimum de temps nécessaire pour une précipitation totale [3].

Nos	Poids d'or présent en grammes	KCAz en grammes	Dilution en centimètres cubes	Courant en ampères	Volts	Temps en minutes	Poids d'or recueilli en grammes
1	0,2754	2,5	80	5	8,0- 7,0	10	0,2747
2	0,2754	2,5	80	5		5	0,2706
3	0,2754	2,5	80	5	7,6- 6,7	6	0,2720
4	0,2754	2,5	80	5	7,5- 6,7	8	0,2754
5	0,2754	2,5	80	7	9,5- 9,0	7	0,2748
6	0,2754	2,5	80	10	11,5-13,0	2	0,2667
11	0,2754	2,5	80	15		4	0,2750
12	0,2754	2,5	80	12	19,0-12,0	3	0,2621
13	0,2754	2,0	55	12-10	21,0-18,0	3	0,2742

On se rend compte que 8 minutes sont suffisantes avec un courant de 5 ampères, 7 avec un de 7 ampères, et 4 avec un de 15 ampères.

Une seconde série a montré que les conditions expérimentales restant les mêmes, il ne fallait pas dépasser 10 ampères, un courant plus fort, portant l'électrolyte à l'ébullition.

Withrow a fait, dans les conditions qu'il a trouvées les plus favorables, deux groupes d'expériences

---

(1) *Journal of the American Chemical Society*, XXVI, 1269.
(2) *Journal of the American Chemical Society*, XXVI, 1256.
(3) Les expériences de 6 à 11 ont été sautées, l'auteur les décrivant comme inexactes. De plus, dans l'expérience 11, il dit avoir expérimenté avec un courant de 15 ampères, alors que le tableau ne porte que 10, j'ai rétabli ce chiffre.

avec des solutions contenant 0,25 gr. et 0,5 gr. d'or, ces dernières sont groupées dans le tableau suivant :

Nos	Poids d'or présent en grammes	KCAz en grammes	Dilution en centimètres cubes	Courant en ampères	Volts	Vitesse par minute	Temps en minutes	Poids d'or trouvé en grammes
1	0,522	5	60	10	10,0-8,0	800	10	0,5216
2	0,522	5	60	10,0-10,2	10,0-7,3	800	12	0,5226
3	0,522	2,5	55	10,0-10,8	14,5-9,6	800	10	0,5222
4	0,522	2,5	55	10,0-10,3	14,0-9,4	810	12	0,5234
5	0,5465	3,5	60	10,0-10,5	8,3-7,0	790	12	0,5461
6	0,5465	5	60	10,0-10,2	9,3-8,3	790	1	0,1891
7	0,5465	5	60	10,5-10,5	8,3-7,0	800	3	0,4341
8	0,5465	5	60	10,0-10,3	9,6-7,1	825	5	0,5286
9	0,5465	5	60	10	8,6-6,7	780	7	0,5437
10	0,5465	5	60	10,3-10,0	8,3-6,3	790	11	0,5468
11	0,5465	5	60	10	7,8-6,8	790	12	0,5467

Les expériences 1 et 2 montre qu'entre 10 et 12 minutes la précipitation est complète, l'expérience 3 a été exécutée pour voir l'influence d'une diminution en KCAz, dans ce cas, il se forme sur l'anode un dépôt ressemblant à du pollen jaune, et soluble dans l'acide chlorhydrique concentré. Withrow obtint ce dépôt dans des expériences de contrôle où l'anode était immobile, quand la précipitation durait plus de deux heures.

En remplaçant le cyanure de potassium, par le sulfure de sodium, Withrow obtint de très bons résultats ; mais pour opérer le mélange, il est nécessaire de placer d'abord le sulfure dans le vase à électrolyse, et de ne verser le chlorure qu'après la mise en marche de l'anode. Les résultats d'expériences avec une dissolution contenant 0,25 gr. d'or ont été, à très peu de chose près, les mêmes en employant le cyanure ou le sulfure. 0,5 gr. d'or a été déposé, dans ce dernier cas, en 12 minutes.

*
* *

Exner s'est servi, le premier, d'une anode rotative pour le dosage de l'étain, L. Witmer (1) a employé cette méthode dans le cas où l'électrolyte est le sulfure d'ammonium. Le sulfure d'ammonium était versé d'une burette dans le vase à électrolyse, puis on introduisait dans ce dernier le sel d'étain ; une quantité d'eau suffisante pour former un volume total de 100 centimètres cubes était alors ajoutée. L'anode était alors mise en mouvement, et le courant lancé dans l'appareil. Les dépôts d'étain étaient lavés à l'eau, l'alcool, l'éther. Le tableau suivant groupe les résultats obtenus avec le chlorure stannique ; l'eau ajoutée avait été portée à l'ébullition ; l'étain déposé, du poids de 0,5 gr., était gris et cristallin, l'anode tournait à la vitesse de 350 à 400 tours à la seconde. On peut remarquer que, pendant les dix premières minutes, il y a précipitation très rapide d'étain, puis une brusque chute s'étendant pendant le dépôt des dernières traces de métal :

Nos	Quantité de sulfure en cent. cubes	Ampères	Volts	Temps en minutes	Etain recueilli en grammes	Nos	Quantité de sulfure en cent. cubes	Ampères	Volts	Temps en minutes	Etain recueilli en grammes
1	25	5	7,5	30	0,5069	9	20	5	9	2	0,1276
2	25	5	8	30	0,5067	10	20	5	9	3	0,1922
3	20	5	9	30	0,5070	11	20	5	9	4	0,2475
4	20	5	9	20	0,5067	12	20	5	9	5	0,2927
5	20	5	9	20	0,5064	13	20	5	9	10	0,4796
6	20	5	9	20	0,5070	14	20	5	9	15	0,7917
7	15	5	10	25	0,5069	15	20	5	9	20	0,5070
8	20	5	9	1	0,0704						

Quand le poids d'étain recueilli est d'un gramme ou plus d'étain, les résultats sont trop élevés. Il ne semble pas qu'il y ait d'eau occluse. Witmer a électrolysé des solutions de richesses variables en étain, et a trouvé que, jusqu'à un dépôt de 0,8 gr., il n'y avait rien d'occlus, mais qu'au-dessus de ce poids, les quantités d'étain déposées étaient trop fortes. Il conclut qu'en se servant d'une anode rotative, et d'un électrolyte de sulfure d'ammonium, on peut doser l'étain rapidement, que le dépôt d'étain se produit plus vite en chauffant l'électrolyte, mais qu'on doit éviter la présence de polysufures, qui, eux, produisent une action retardatrice.

*
* *

Julia Langness (2) s'est servie d'une anode différente de celle d'Exner, cette dernière est, comme on le sait, en forme de spirale. La nouvelle anode est formée d'une calotte en platine, de 7 centimètres de

(1) *Journal of the American Chemical Society*, **1907**, XXIX, 473.
(2) *Journal of the American Chemical Society*, XXIX, 459.

diamètre et de 3 centimètres de profondeur, elle est percée de dix ouvertures de 1,8 cm. de long et 0,5 cm. de largeur, le fond est également percé d'un trou de 1,3 cm. de diamètre, la libre circulation du liquide est ainsi assurée. Elle doit être équidistante des parois de la cathode. La dilution doit être plus faible qu'avec l'anode en spirale, car pendant la rotation de l'ansde, le liquide se trouve dans l'espace limité par la cathode et la paroi extérieure de L'anode. Le volume d'électrolyte ne doit pas dépasser 65 centimètres cubes. Julia Langness a fait l'étude de dosage de différents métaux, et a examiné différentes séparations électrolytiques, à l'aide de ce dispositif.

Dans le cas du cuivre, les deux anodes (spirale et calotte) ont été employées comparativement ; parmi les nombreuses expériences, qui ont été exécutées, citons la suivante : 25 centimètres cubes de sulfate de cuivre, auxquels ont été ajoutés 1,2 gr. de nitrate d'ammoniaque et 25 centimètres cubes d'ammoniaque ont été dilués à 125 centimètres cubes, portés à l'ébullition et électrolysés ; avec l'anode en spirale (courant de 9 ampères sous 8 volts), la précipitation a été complète en 15 minutes, avec la nouvelle anode (courant de 17 ampères sous 6 volts), 0,4824 gr. de cuivre ont été déposés en 6 minutes. La solution contenait 0,4967 gr. de cuivre.

L'argent a donné de très bons résultats : l'argent d'une solution de nitrate a été précipité et redissout dans le cyanure de potassium et 2 grammes de cyanure ont été ajoutés dans chaque mesure, l'électrolyte était alors dilué, amené presque à l'ébullition et électrolysé. Les résultats suivants ont été obtenus avec l'anode d'Exner (premier tableau) et avec la nouvelle anode (deuxième tableau) :

Nos	Volts	Ampères	Temps en minutes	Poids d'argent trouvé en grammes	Nos	Volts	Ampères	Temps en minutes	Poids d'argent trouvé en grammes
1	5	2,8	1	0,2046	5	5	2,8	5	0,5225
2	5	2,8	2	0,3391	6	5	2,8	7	0,5270
3	5	2,8	3	0,4858	7	5	2,8	10	0,5301
4	5	2,8	4	0,5043					

La précipitation était complète en 10 minutes.

Voici les résultats avec la nouvelle anode, les différences de courant sont dues, en grande partie, à des variations de distance des électrodes :

Nos	Volts	Ampères	Temps en minutes	Poids d'argent trouvé en grammes	Nos	Volts	Ampères	Temps en minutes	Poids d'argent trouvé en grammes
1	5	10	4	0,5304	4	5	9	2	0,5304
2	5	6	4	0,5306	5	5	9	1	0,5116
3	5	8	3	0,5306					

Quelques mesures, effectuées avec le nickel, ont montré qu'il était possible de précipiter 0,5 gr. de métal d'une solution contenant du sulfate d'ammonium en 5 minutes.

Dans le cas du zinc, Julia Langness a précipité un quart de gramme de métal en 3 minutes, avec un courant de 13 ampères sous 6 volts, la solution contenant 4 grammes de NaOH.

Le platine se dépose bien électrolytiquement, mais il faut un temps considérable ; ce facteur est considérablement réduit avec la nouvelle méthode, le métal a été entièrement précipité de 25 centimètres cubes d'une solution de chloroplatinate de potassium avec un courant de 16 ampères sous 10 volts.

C'est avec le palladium que les résultats sont certainement les meilleurs, l'électrolyte était une solution de chlorure de palladammonium dans l'ammoniaque, 10 centimètres cubes contenant 0,268 gr. de palladium. Le tableau suivant résume les expériences faites avec 20 centimètres cubes de solution, auxquels ont été ajoutés 20 centimètres cubes d'ammoniaque bouillante, et le tout étant dilué à 60 centimètres cubes avec de l'eau bouillante :

Nos	Volts	Ampères	Temps en minutes	Poids de palladium trouvé en grammes	No	Volts	Ampères	Temps en minutes	Poids de palladium trouvé en grammes
1	15	14	3	0,5358	3	17	11-20	1	0,4966
2	17	14-20	2	0,5357					

Le rhodium se dépose le mieux d'une solution de chlorure double de rhodium et de sodium Na^2RhCl^6, à laquelle quelques gouttes d'acide sulfurique ont été ajoutées. Avec une solution contenant 0,0576 gr. de métal dans 10 centimètres cubes. Julia Langness a eu les chiffres groupés dans ce tableau :

Nos	Volts	Ampères	Temps en minutes	Poids de rhodium trouvé en grammes	Nos	Volts	Ampères	Temps en minutes	Poids de rhodium trouvé en grammes
1	7	8	15	0,0577	5	8	15	4	0,0573
2	7,5	8	10	0,0580	6	6,5	11	4	0,0563
3	8	9	10	0,0575	7	7	11	4	0,0567
4	8	9	7	0,0576					

L'anode en spirale a été employée dans l'expérience 1.

Dans la seconde partie de son travail, Julia Langness a étudié les séparations de différents métaux : 1° l'or du platine, du palladium ; 2° le cuivre du platine ; 3° l'argent du platine, du cuivre, du nickel, du zinc, d'un mélange de cuivre et de platine, du cuivre dans les monnaies de billon.

* * *

Smith et Mc. Cutcheon (1) ont fait de l'emploi de l'anode rotative un usage des plus intéressants : il se trouve, qu'en électrolysant une solution de chlorure alcalin aussi neutre que possible, avec une anode d'argent rotative et une cathode de mercure, on peut obtenir une solution colloïdale d'hydroxyde. Si l'on introduit, par exemple, dans l'appareil d'Hildebrand une solution de chlorure céreux, et qu'on électrolyse avec un courant de 0,8 à 0,02 amp. sous 8 ou 10 volts, il se forme un amalgame de cérium, cet amalgame se décompose quand tout le chlore est allé à l'électrode d'argent, et le liquide du compartiment intérieur de l'appareil prend une couleur rouge par transmission, il contient alors un composé colloïdal du cérium. Ce composé a les réactions suivantes :

Ammoniaque	précipité rouge brun.
Chlorure de sodium.	» »
Hydrate de potassium	après addition d'une solution diluée ; la fausse solution prend une faible teinte brune, pas de précipité ; après traitement par le permanganate et l'ammoniaque, il se forme un précipité brun ressemblant à l'hydroxyde céreux.
Chromate de potassium	précipité rouge brun.
Iodure de potassium.	» »
Chlorure stanneux	» »
Peroxyde d'hydrogène	» »
» et ammoniaque.	précipité jaune ressemblant au bioxyde de cérium hydraté.

Ce précipité rouge brun qui se forme quand on ajoute un sel à la fausse solution, est constitué par un mélange d'oxydes.

Si l'électrolyse est faite avec une anode rotative, il ne se forme pas de colloïde, un précipité blanc d'hydroxyde ferreux apparait. Le colloïde se forme le mieux avec une différence de potentiel de 8 volts, avec un moindre voltage (de 3 à 5 volts) rien ne se produit, avec un plus élevé, il y a précipitation rapide.

On obtient également des fausses solutions d'hydroxydes par électrolyse des chlorures de lanthane, néodyme, praséodyme, yttrium, le chlorure ferrique.

L'électrolyse d'une solution de chlorure d'aluminium donne, presque de suite, un précipité blanc gélatineux, le filtrat est opalescent et stable pendant plusieurs semaines. Le chlorure de sodium produit un précipité soluble dans l'hydrate de sodium. Avec le chlorure de chrome, en employant un courant de 0,9 amp. sous 5 volts, il semble se former un colloïde, le chlorure de sodium précipitant l'hydroxyde de chrome.

Ce sont d'ailleurs les seuls chlorures avec lesquels Smith et Mac Cutcheon aient eu des résultats bien nets, il semble qu'on n'obtienne de colloïdes qu'avec les sesquichlorures.

---

(1) *Journal of the American Chemical Society*, **1907**, XXIX, 1455.

VARIA

Nouveau procédé pour la fabrication de manchons à incandescence utilisant la soie artificielle et l'ammoniure de cuivre comme suppport des oxydes.

Par **M. Bruno** (Berlin) (1).

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, XXIX, 1387).

Les manchons pour l'incandescence par le gaz sont constitués comme on le sait par les oxydes de thorium et de cérium dont le support primitif était un tissu de coton. On utilise aussi, depuis quelques années, les fibres de ramie pour ce même usage. Les fibres étant tricotées sous forme de tube, on imprègne celui-ci avec une solution de terres rares, puis on le coupe après dessiccation en morceaux de 20 centimètres environ. Au moyen d'une flamme de Bunsen, on incinère le coton en même temps que l'on transforme les sels éclairants en oxydes. Le manchon est ensuite chauffé pendant quelques instants sur la flamme d'un chalumeau afin de lui donner sa forme définitive et de le durcir et il est alors prêt à être employé.

Les seuls supports employés jusqu'à ce jour pour les oxydes étaient les tissus de coton et de ramie et l'on avait vainement essayé d'employer dans le même but la soie, le chanvre, le jute, etc. Ces insuccès conduisirent à utiliser les fibres artificielles ; mais ces fibres ne possèdent pas le pouvoir absorbant du coton et de la ramie et, par suite, elles s'imprègnent mal ou même pas du tout. On fut donc obligé de modifier le mode d'imprégnation et l'on fut conduit à ajouter la solution de sels éclairants à la masse visqueuse destinée à fournir les fibres artificielles. Au moment même de la filature, les fils se trouvent donc imprégnés d'une façon parfaitement intime et uniforme. Les principaux brevets sur cette question sont ceux de Knöfler et de Plaissetty. Les manchons fabriqués suivant ce procédé ne étaient très bons, tout au moins étant donné l'état de cette industrie à ce moment. Si ce procédé s'est pas plus répandu dans la pratique, cela tient sans doute à ce qu'il est un peu compliqué et coûteux.

La matière première de la fabrication des manchons à incandescence a toujours été jusqu'ici le nitrate de thorium. Ce sel possède l'inconvénient de gonfler énormément lorsqu'on le calcine. Si l'on place un fragment de nitrate de thorium gros comme un pois dans une petite capsule en platine de 20 centimètres cubes environ et qu'on le chauffe au rouge pour le transformer en oxyde, il gonfle si fortement que l'oxyde passe par dessus les bords de la capsule. Cette propriété est utilisée pour s'assurer de la qualité du nitrate de thorium ; on estime que le nitrate de thorium qui gonfle beaucoup pendant la calcination ne possédera pas de tendance à se friter lorsqu'on l'emploiera comme corps incandescent. Cette tendance est très gênante, car lorsque l'oxyde se concrète pendant la calcination, le manchon se déforme beaucoup et devient souvent inutilisable.

On est maintenant parvenu à fabriquer des fils artificiels qui s'imprègnent aussi bien que les tissus de coton ou de ramie ; ce produit est la soie artificielle préparée au moyen d'une dissolution de cellulose dans l'ammoniure de cuivre. Mais cette matière ne s'accorde pas avec le nitrate de thorium. Un tissu en soie artificielle à l'ammonium de cuivre absorbe très rapidement les dissolutions de nitrate de thorium mais pendant l'incinération l'oxyde se sépare aussitôt de son support et le tout tombe en poussière. On est par suite amené à employer une matière première autre que le nitrate qui est l'hydroxyde de thorium. Cet hydroxyde, qui est un produit intermédiaire de la fabrication des sels de thorium, s'obtient sous forme d'un précipité blanc lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à une solution acide de thorium.

Contrairement au nitrate, l'hydroxyde ne gonfle nullement pendant la calcination ; il s'agglomère fortement en donnant de petit cristaux aigus, durs comme du diamant et non une poudre friable.

L'hydroxyde de thorium est, comme nous l'avons vu, un précipité gélatineux avec lequel il n'est pas possible d'imprégner un tissu. L'imprégnation doit donc se faire au moyen d'une solution de nitrate ; on plonge ensuite le tube en soie artificielle dans un bain d'ammoniaque pour obtenir l'hydroxyde sur la fibre elle-même.

L'oxyde de thorium préparé au moyen de l'hydroxyde est un corps bien connu dans la fabrication des sels de thorium. Le dosage de ce métal, en vue du contrôle de la fabrication, se fait en le précipitant sous forme d'hydroxyde que l'on transforme ensuite en oxyde par calcination. Au cours de ces opé-

(1) Conférence faite à Nuremberg le 8 juin **1906** devant l'assemblée générale de l'Association des chimistes allemands.

rations, j'ai souvent été frappé par les propriétés physiques de l'hydroxyde, notamment sa texture cristalline et sa faculté de s'agglomérer par la chaleur et je me suis dit plusieurs fois qu'il était curieux que cet oxyde soit complètement inutilisable pour la fabrication des manchons à incandescence, en raison de ses propriétés physiques et malgré son grand état de pureté.

Cette hypothèse était totalement erronée. C'est à un Espagnol, Plaissetty, que l'on doit d'avoir montré que l'on peut préparer des manchons au moyen de cet hydroxyde fixé sur de la soie artificielle à l'ammoniure et en outre que les manchons obtenus possèdent des qualités que l'on supposait impossible d'obtenir autrefois avec les procédés de fabrication employés.

L'obtentien de ce résultat nécessite d'ailleurs la réunion de plusieurs conditions. Nous avons déjà vu qu'un tissu de soie à l'ammoniure, imprégné d'une dissolution de nitrate, tombe en poussière lorsqu'on l'incinère. De même, un tissu de coton ou de ramie recouvert d'hydroxyde de thorium ne fournit nullement un manchon incandescent. Le résultat remarquable signalé ne s'obtient que par l'emploi simultané de la soie à l'ammoniure de cuivre et de l'hydroxyde de thorium.

Les manchons préparés par l'ancien procédé possèdent la propriété très gênante d'absorber avidement l'humidité de l'air ; les sels de thorium sont en effet très hygroscopiques. Cette hygroscopicité est la source de grosses difficultés, car la plupart des usines à gaz et des installateurs achètent leurs manchons à l'état de tissu imprégné de sels éclairants mais non incinérés et emballés un par un dans de petites boites cylindriques comme ils sont livrés au consommateur. Les manchons qui ont absorbé l'humidité de l'air se rétrécissent peudant l'incinération du tissu et se déforment beaucoup.

Au contraire, les manchons en soie artificielle recouverte d'hydroxyde de thorium ne sont nullement hygroscopiques. On peut les placer dans l'eau pendant des heures entières sans que celle-ci se trouble nullement par addition d'acide oxalique. Cette circonstance constitue un grand progrès dans la technique de l'éclairage par incandescence.

Pour essayer les manchons à incandescence au point de vue de leur résistance, on a construit des dispositifs mécaniques permettant de leur imprimer des secousses horizontales et verticales. La plus employée de ces machines est celle du Prof. Drehschmidt de Berlin. Des essais comparatifs effectués avec cet appareil ont montré que les meilleurs manchons préparés d'après l'ancien procédé ne supportaient pas plus de 90 à 100 secousses, tandis que les manchons fabriqués à l'aide de cellulose à l'ammoniure de cuivre et de l'hydroxyde de thorium restaient parfaitement intacts après avoir subi 2 à 3 000 secousses.

Les manchons ordinaires se réduisent en poussière dès qu'on essaye de les saisir, tandis que les manchons préparés par le nouveau procédé présentent une résistance très appréciable.

L'examen microscopique révèle une différence de structure très nette. Les manchons obtenus en imprégnant la ramie de nitrate de thorium sont constitués par un tissu lâche d'innombrables fils emmêlés, tandis que les nouveaux manchons sont constitués par un petit nombre de fils régulièrement disposés réunis en faisceaux.

La question de la propriété industrielle de ce procédé constitue un exemple très intéressant et instructif. La société qui a acheté le brevet allemand, la Cerofirm-Gesellschaft m. b. H. (1) s'est d'abord occupé de savoir quelle était la garantie que lui donnait le brevet contre les contrefaçons et d'étudier les moyens par lesquels le brevet pouvait être tourné. Etant donné l'importance de la nouvelle invention, il était aisé de prévoir que d'autres personnes s'en occuperaient.

Nous avons vu que la matière première est l'hydroxyde de thorium. La première question qui se pose est donc celle-ci : La précipitation par l'ammoniaque est-elle le seul moyen qui se présente pour préparer l'hydroxyde de thorium ? Or, il existe une autre méthode, très peu connue d'ailleurs et seulement des rares analystes qui s'occupent du thorium. D'après Benz, l'addition d'eau oxygénée à une solution d'un sel de thorium portée à 60° produit un précipité d'hydroxyde de thorium pur. Le précipité obtenu présente exactement l'aspect extérieur de celui qu'on obtient avec l'ammoniaque. Il est facile de transformer en hydroxyde le sel de thorium qui imbibe un manchon au moyen de l'eau oxygénée. Il y a même un avantage, c'est que le manchon obtenu est encore plus tenace et plus résistant que celui que l'on prépare par traitement à l'ammoniaque. Par contre, le sel de cerium contenu dans le tissu passe en dissolution lors du traitement à l'eau oxygénée. En effet, ce réactif dissout le cérium, tandis qu'il précipite le thorium.

Mais ceci n'est pas un obstacle ; on dissout dans l'eau oxygénée un excès de cerium suffisant pour que la quantité désirée soit mécaniquement entraînée lors de la formation de l'hydroxyde. Quelques expériences ont suffi pour déterminer une fois pour toutes les proportions à employer pour obtenir ce résultat.

La revendication du brevet relatif au procédé à l'ammoniaque est rédigée comme suit : « Procédé de préparation de tissus pour manchons à incandescence consistant à imprégner des fils artificiels de toute nature avec une solution de sels éclairant et à les plonger après dessiccation dans un bain alcalin... »

Le bain alcalin (ammoniaque) est le point sensible. Mais voici que survient un procédé qui n'empiète en aucune façon sur le brevet précédent et qui aboutit au même résultat, d'une façon encore plus avantageuse. L'eau oxygénée ne possède pas une réaction alcaline mais, bien au contraire, une réaction acide.

Les manchons à incandescence, préparés suivant le procédé à l'eau oxygénée, ne contiennent pas l'oxyde de thorium ThO^2 mais un peroxyde répondant à la formule Th^2O^7. Bien des personnes croient que ce peroxyde ne résiste pas à l'action de la chaleur mais je ne suis pas de cet avis. Les très remarquables propriétés de manchons préparés par la méthode à l'eau oxygénée subsistent sans modifica-

(1) Berlin, N° 4, Chausseestr. 109.

tion à la température du rouge, si bien que je ne puis admettre que l'oxyde de Th^2O^7 se transforme en ThO^2 par calcination.

Le cérium paraît également se transformer en peroxyde par ce traitement mais ce corps n'a pour ainsi dire pas été étudié jusqu'à ce jour. Il n'est pas rare que le pouvoir éclairant de ces manchons soit de 130 à 140 bougies ; en moyenne, ils donnent 120 à 130 bougies Hefner pour une pression et une consommation normales de gaz.

En terminant, qu'il me soit permis d'attirer l'attention des praticiens et des savants sur la facilité avec laquelle un problème déjà résolu par une voie peut l'être par une seconde qui, non seulement permet d'arriver au même résultat, mais se substitue complètement au brevet primitif. L'exemple cité plus haut montre combien un brevet insuffisamment mûri est de peu de valeur et combien même il est dangereux pour la tranquillité et l'intérêt de l'inventeur. Ce n'est que lorsque toutes les voies qui mènent au même but ont été défendues par des demandes de brevet que l'inventeur peut jouir en paix de sa propriété.

Dans la discussion qui a suivi cette conférence, le Dr Becker demande le prix des nouveaux manchons, leur durée et leur pouvoir éclairant. Ces manchons sont un peu plus chers que les manchons ordinaires ; les essais de durée n'ont été prolongés que pendant 3 000 heures en raison de leur longueur. Le pouvoir éclairant est de 120 à 130 bougies Hefner. Le Prof. Kolbe demande quelle est la proportion de thorium. Celle-ci est de 0,6 % d'oxyde.

En réponse à une autre question, le conférencier ajoute que l'on n'a pas essayé d'employer la cellulose pure ou la nitrocellulose à la place de la cellulose à l'ammoniure de cuivre mais qu'il est vraisemblable que cette substitution est possible.

Les nouvelles lampes à incandescence au point de vue chimique

Par M. le Dr C. Richard Böhm.

(*Chem. Ztg.*, **1906**, p. 694.)

I

La grande concurrence que la lumière électrique par incandescence a eu à subir depuis l'introduction de l'incandescence par le gaz a donné une nouvelle et forte impulsion aux essais faits en vue de rendre plus économiques et plus parfaites les lampes électriques à incandescence. Les améliorations essentielles ont été obtenues en employant d'autres substances que le charbon pour la confection des filaments (par exemple la lampe Nernst), et d'autre part en perfectionnant les lampes existantes à filament de charbon. Dans ce dernier sens, on a cherché la solution de la question d'une part dans l'emploi de lampes pour hauts voltages, et d'autre part dans l'emploi des lampes à faible voltage. On a reconnu que la fabrication des lampes à haut voltage n'était pratique que pour de grands pouvoirs éclairants et que les lampes à faible voltage n'étaient pas économiques. Les premières lampes Edison consommaient 4,5 à 5 watts par bougie, tandis que l'on fabrique depuis près de vingt ans des lampes qui ne consomment que 3 watts 5 par bougie. Certaines lampes spéciales destinées à de hauts voltages ne nécessitent même que 2 watts 5 à 3 watts par bougie et donnent une lumière bien constante tout en durant relativement longtemps. La limite de rendement pouvant être obtenue avec les filaments de charbon semble avoir été atteinte, car tous les essais faits jusqu'ici pour rendre le charbon plus résistant par l'addition d'autres substances ont échoué. En raison de son infusibilité, le charbon serait la substance idéale pour la construction des lampes à incandescence s'il ne possédait la désagréable propriété de se pulvériser dans le vide et de venir se déposer sur les parois intérieures de l'ampoule en verre en formant d'un enduit noir qui absorbe beaucoup de lumière. La pulvérisation est accompagnée d'une modification de structure du filament de charbon qui occasionne une plus grande consommation de courant et ces deux causes modifient notablement les conditions économiques de fonctionnement de la lampe. La pulvérisation augmente au fur et à mesure que la température s'élève, si bien que les lampes construites pour marcher à 200 et 250 volts subissent une diminution d'intensité lumineuse beaucoup plus rapide que les lampes à voltage plus faible, 110 volts par exemple, et durent par suite beaucoup moins longtemps. Théoriquement, le rendement lumineux d'une lampe à incandescence est d'autant meilleur que la température du filament est plus élevée. En effet, la quantité de lumière émise par un corps incandescent croît suivant la cinquième puissance de sa température, c'est-à-dire d'une façon extrêmement rapide. Un exemple montrera la grande importance de cette loi. Supposons que l'on double la température d'un filament de carbone dont la température est à 2 000°, absolus et qui donnent 30 bougies ; à 4 000° ; ce filament ne donnera pas 30×2 bougies mais $30 \times 2 \times 2 \times 2 \times 2 \times 2$ c'est-à-dire 30×32 ou près de 1 000 bougies. En même temps que la température croît, la consommation de courant diminue.

Ce fait étant reconnu, on a cherché des corps plus avantageux que le carbone pour l'émission de la lumière. Nernst a supposé que parmi les corps conduisant le courant comme un métal (dits conducteurs de première classe), il ne s'en trouvait aucun qui convienne pour la construction d'une lampe économique. Il ne lui restait donc qu'à chercher parmi les conducteurs de la seconde classe, c'est-à-

dire parmi les électrolytes qui sont décomposés par le courant électrique. Il a été établi que les oxydes de magnésium, de zirconium, de thorium, d'yttrium et les autres oxydes rares de métaux terreux qui ne conduisent pour ainsi dire pas le courant à la température ordinaire perdent leur résistance électrique à mesure que la température s'élève et finissent par devenir de très bons conducteurs. Par une composition appropriée du corps incandescent (oxydes de zirconium et d'yttrium), on est aussi parvenu à éviter la majeure partie de l'action décomposante du courant continu. Mais la particularité des conducteurs de la seconde classe qui est de ne conduire le courant qu'à chaud est la raison d'un inconvénient fondamental de la lampe Nernst, inconvénient qui ne pourra jamais être évité. Les lampes de ce système doivent, en effet, être munies d'un dispositif accessoire permettant de réchauffer d'abord le corps incandescent. Ce dispositif est indubitablement leur point faible et il a été l'objet de la plupart des améliorations. On a fait beaucoup d'essais pour éviter cet inconvénient par une ingénieuse combinaison de la lampe Nernst et de la lampe à filament de carbone, mais la grande sensibilité de ces lampes aux variations de courant et le désagrément de la lenteur de leur allumage s'opposent à leur adoption générale.

L'inventeur auquel l'éclairage au gaz doit son salut est précisément le même qui a donné une nouvelle arme à l'éclairage électrique dans sa lutte contre le gaz. Vers la fin de 1896, Auer von Welsbach s'occupant de la recherche d'un meilleur corps incandescent pour les lampes électriques a trouvé qu'un métal du groupe du platine, l'osmium, fusible seulement dans l'arc électrique, pouvait résoudre la question. Mais comme l'osmium ne peut être étiré en fils en raison de son manque de ductilité. Auer dut rechercher un procédé spécial permettant d'amener l'osmium amorphe à l'état de fils. L'osmium métallique très finement divisé est transformé en pâte par addition d'un agglomérant organique, cette pâte est transformée en fils très minces à l'aide d'une presse, puis ces fils sont séchés et finalement chauffés à l'abri de l'air, jusqu'à ce que l'agglomérant organique soit carbonisé et soit devenu également conducteur pour le courant électrique. Les fils qui contiennent alors de l'osmium très finement divisé à côté de carbone sont chauffés longtemps jusqu'au rouge blanc le plus intense dans un gaz réducteur saturé de vapeur d'eau (hydrogène, par exemple). Tout le carbone brûle peu à peu et il reste finalement les fines particules d'osmium fritté et formant un fil solide.

Si nous faisons abstraction du fait que les lampes à l'osmium mises jusqu'ici dans le commerce ne sont faites que pour de faibles voltages, nous voyons qu'un des inconvénients pratiques de la lampe est la difficulté qu'il y a à se procurer l'osmium nécessaire à sa fabrication. Jusqu'à ces derniers temps, l'osmium n'était employé que sur une très faible échelle et les quantités d'osmium obtenues comme sous-produit dans la métallurgie du platine suffisaient parfaitement. Mais la fabrication industrielle de la lampe à l'osmium exigeait de tout autres quantités de ce métal. Quand Auer eut acheté toutes les quantités d'osmium disponibles, il livra son invention à la publicité. Peu de temps après, le prix du kilogramme d'osmium, lequel n'avait auparavant aucune application pratique, s'éleva à plus de 6 000 francs. Il est remarquable que le même inventeur ait fait deux importantes inventions se concurrençant mutuellement et c'est peut-être un fait unique que ce soit la même Société qui ait lancé les deux inventions sur le marché. La Société Auer prétend que ses provisions d'osmium sont suffisantes pour la fabrication de quelques millions de lampes et pour maintenir la fabrication courante à cette même hauteur. Elle espère rentrer en possession de la majeure partie de l'osmium dont elle se défait par la vente, car elle reprend les lampes hors d'usage à raison de 90 centimes environ. Une société minière spécialement fondée dans ce but doit assurer l'approvisionnement ultérieur en matière première.

De même que les métaux conduisent le courant électrique à l'état solide, ils le conduisent aussi à l'état liquide et à l'état gazeux. L'idée d'employer les vapeurs de mercure pour la production de lumière par le passage du courant est très ancienne, car, en 1860, l'Anglais Way a déjà montré le grand rendement lumineux qu'on pouvait ainsi obtenir. La lampe au mercure resta longtemps oubliée après ce premier essai ; ce n'est que vingt ans plus tard, que l'idée fut reprise par les brevets de Rapieff et Rizet, mais ces inventions ne sortirent pas du laboratoire, pas plus que celle de Langhans (1887). La lampe au mercure d'Arons (1892) constitue un progrès réel, mais elle ne pouvait être encore d'une application générale. Ce n'est qu'après une étude sérieuse des particularités électriques de la vapeur de mercure que Peter Cooper Hewitt parvint, il y a peu d'années, à améliorer la lampe à mercure au point qu'elle puisse acquérir une importance pratique. Hewitt trouva qu'il est nécessaire qu'une température et une tension de gaz déterminées règnent dans l'intérieur de la lampe à mercure pour que sa construction soit pratique et qu'elle fournisse une lumière économiquement avantageuse. La circonstance qui s'oppose à son emploi général, c'est la coloration vert bleuâtre de sa lumière. Les rayons rouges manquent complètement, par suite toutes les couleurs sont modifiées, à l'exception du blanc et du noir. La composition de la lumière émise par la lampe au mercure est par suite essentiellement différente de celle de la lumière solaire ; à côté des rayons lumineux et visibles, toutes les sources de lumière émettent des rayons obscurs. sans action sur la rétine humaine ; les rayons sont, d'une part, les radiations à longues ondes, ultra-rouges, ou calorifiques et, d'autre part, les rayons à ondes courtes, chimiques, actiniques ou ultra-violets.

Tandis que les rayons lumineux et calorifiques sont connus et étudiés depuis un temps immémorial en raison des actions du soleil et de toutes les sources lumineuses, la découverte des rayons ultra-violets n'a pu se faire que grâce aux moyens d'investigation les plus perfectionnés Dans le cours de ces dix dernières années, la physique et la médecine ont appris que cette nouvelle manifestation de l'énergie, les rayons ultra violets, n'étaient pas seulement intéressants au point de vue scientifique, mais que ses propriétés pouvaient être mises au service de l'humanité. On a par suite éprouvé le besoin de produire ces radiations d'une façon commode et économique, au même titre que la lumière et la chaleur. La lampe d'Hewitt constitue une excellente contribution à la solution de cette question. Comme le verre ordinaire n'est pas transparent pour les rayons ultra-violets, mais qu'il les absorbe,

on a dû avoir recours à une autre substance pour constituer l'enveloppe de la lampe au mercure et on a d'abord pris le cristal de roche fondu. La maison W.-C. Heraeus, de Hanau, a exposé en 1905, à Breslau, au Congrès, une lampe à mercure en verre de quartz qui a éveillé l'intérêt général. La forte odeur d'ozone qui se développe aux alentours de cette lampe indique déjà la quantité de rayons ultra-violets produits par elle, rayons qui agissent sur l'oxygène de l'air. L'examen spectroscopique a montré que cette lampe fournissait les rayons ultra-violets jusqu'à la limite de longueur d'onde de 220 μμ (1). La question aurait donc été résolue si le prix élevé du cristal de roche et sa fragilité ne s'étaient opposés à l'emploi général de la lampe, en particulier pour les usages médicaux. Il y a peu de temps, le Dr Zschimmer est parvenu à fabriquer à Iéna, dans les verreries de Schott und Genossen, un verre particulier qui laisse abondamment passer les rayons ultra-violets. En utilisant cette nouvelle qualité de verre, le Dr Schott et son collaborateur Abbe sont parvenus à construire une lampe à mercure qui répond à la fois à toutes les exigences scientifiques et pratiques. Comme le nouveau verre que Schott a dénommé verre « *Uviol* » (c'est à-dire ultra-violet) laisse passer les rayons du spectre jusqu'à 253 μμ, il est parfaitement suffisant, particulièrement pour les usages médicaux, car on sait que l'on peut renoncer aux rayons d'onde très courte en raison de leur faible pouvoir de pénétration. La partie visible du spectre ne s'étend que de 579 à 405 μμ et on trouve ensuite une longue échelle de réactions chimiquement actives qui occupent les deux tiers de la longueur du spectre. Les lampes à mercure de Heraeus et de Schott (2) sont des dispositifs extrêmement avantageux pour transformer l'énergie électrique en énergie rayonnante utile, de faible longueur d'onde. Il est très probable que la photographie utilisera ces sources lumineuses riches en rayons chimiques. Les lampes à mercure de Schott (*Uviol*) et d'Heraeus (quartz) conviennent parfaitement pour la photographie directe et la reproduction à la lumière artificielle pendant l'hiver, dans les pays du Nord où les jours sont courts et la lumière solaire faible. Ces lampes peuvent être également utilisées dans l'industrie textile pour éprouver les couleurs au point de vue de leur solidité. L'action décolorante de la lumière solaire repose sur une réaction chimique lente, attribuable à l'action des rayons ultra-violets. La rareté des heures ensoleillées sous nos latitudes oblige les fabriques de matières colorantes à faire faire les essais de résistance à la lumière dans les pays méridionaux, car aucune des sources lumineuses et en particulier la lampe à arc n'exerce la même action que le soleil. Les nombreuses tentatives faites pour effectuer ces essais avec la lampe Uviol ont donné un résultat favorable et l'on peut prévoir qu'à l'avenir la question de solidité des couleurs pourra être résolue en autant de jours qu'il fallait de mois par le passé. Les rayons émis par la lampe Uviol exercent une curieuse action, mortelle sur les petits insectes. Une mouche placée à 1 centimètre et demi de la lampe est tuée en une minute, bien que la faible chaleur dégagée par celle-ci ne puisse lui nuire. Si l'on laisse une lampe semblable dans une chambre ouverte, pendant leur nuit d'été, on trouve le lendemain matin des milliers de cadavres de petits insectes de nuit au-dessus. La lampe à mercure est capable, comme le soleil, de tuer rapidement les bactéries.

Schott a récemment présenté au Congrès tenu à Méran, en 1906, une modification de la lampe Uviol qu'il dénomme lampe fluorescente. Cette lampe diffère de la lampe à mercure en ce que la proportion de rayons de grande longueur d'onde éliminés et absorbés est encore plus grande. La nouvelle lampe se diffère de l'ancienne ni par son aspect ni par son mode d'emploi, mais elle éclaire très peu quand elle brûle et tout paraît obscur et confus à sa lumière. Par contre, les substances fluorescentes les plus diverses placées dans son vaisinage, telles que la rhodamine, la fluorescéine et le verre d'urane, deviennent tellement fluorescents qu'elles brillent plus fortement que la lampe elle-même ; la vaseline, la lanoline, le savon et la peau humaine présentent elles aussi un peu de lumière particulière Comme dans ce dernier cas des modifications de la peau qui ne sont pas visibles à la lumière solaire peuvent être reconnues, la lampe Uviol n'est pas seulement un estimable moyen d'action thérapeutique et pathologique, mais aussi un instrument de diagnose. Cette lampe fluorescente peut aussi être utilisée pour le traitement par les solutions fluorescentes (sensibilisation de la lumière) qui joue dès maintenant un certain rôle en médecine. Tous ces faits s'expliquent par l'action chimique de la lumière, par les rayons ultra-violets.

Hertz a découvert que la lumière ultra-violette était capable de mettre en liberté les électrons négatifs d'un corps soumis à son action. Par suite, les lampes spéciales à mercure produisent aussi l'ionisation de l'air ; un électroscope chargé, placé dans leur voisinage, se décharge rapidement, fait qui rappelle beaucoup les propriétés du radium, de même que la vive fluorescence dont il est question plus haut. Pendant tous les travaux effectués avec les rayons ultra-violets, il est nécessaire de se protéger les yeux avec des lunettes pour éviter de vives inflammations des yeux. Il y a déjà cinquante ans que les savants français Regnault et Foucault ont émis l'opinion que l'action nuisible des rayons violets et ultra-violets est due à ce qu'ils provoquent la fluorescence des milieux liquides de l'œil, laquelle fatigue le nerf optique et modifie les tissus transparents. Comme la lumière du mercure possède une activité chimique particulière, le pourpre rétinien est plus éprouvé par ce mode d'éclairage que par les autres sources de lumière généralement employées. Au point de vue hygiénique, il faut donc donner la préférence aux moyens d'éclairage fournissant une lumière jaunâtre ou rougeâtre. Comme la lumière de coloration particulière et désagréable fournie par la lampe d'Hewitt est un grand obstacle à sa généralisation, on s'est efforcé de compenser sa coloration. La solution la plus simple de cette question est fournie par la lampe dite orthochrome qui consiste à intercaler des lampes électriques ordinaires à incandescence. On peut encore transformer les ondes de la lampe à mercure en ondes rouges au moyen de la fluorescence de la rhodamine. La particularité de la lampe d'Hewitt qui me paraît la plus précieuse est la propriété découverte par son inventeur, de transformer en courant continu un courant alternatif qui la traverse.

(1) 1 micron μμ = 0,000001 mm.
(2) *Chem. Ztg.*, **1905**, p. 4.

On a déjà fait de nombreuses tentatives pour remplacer le mercure par d'autres métaux, mais toujours avec un résultat négatif ; la pulvérisation et la régénération de l'électrode négative est trop difficile avec les autres métaux. L'emploi d'autres gaz, en conservant les électrodes de mercure, n'a pas encore fourni de résultats probants. Werner von Bolton est par suite revenu à l'idée d'Auer et a été ainsi conduit à construire la lampe au tantale. Le tantale est, comme l'osmium, un métal dont le point de fusion, situé entre 2 250 et 2 300°, est de beaucoup supérieure à celui du platine qui a été déjà employé par Edison pour la construction de lampes à incandescence, mais sans succès. La résistance électrique du tantale croît avec la température, comme celle de l'osmium et la température ordinaire, la résistance d'un fil de tantale d'un mètre de long et 1 millimètre carré de section est de 0,165 ohm, tandis qu'à la température qu'il possède dans une lampe à incandescence, elle est de 0,850 ohm. De plus, la résistance mécanique du tantale est considérable ; elle est de 93 kilogrammes par millimètre carré à la température ordinaire, tandis que celle d'un fil d'acier de bonne qualité ne s'élève, d'après Kohlrausch, qu'à 70 à 80 kilogrammes par millimètre carré. Il en résulte que le travail mécaniqne du tantale est assez facile. Mais le tantale devient mou quand on le chauffe, comme l'osmium, et après 200 ou 300 heures d'éclairage, il devient facilement cassant. Le diamètre des fils employés est de 0,05 mil. à 0,035 mil. ; une lampe de 25 bougies pour une tension de 110 volts exige un fil de 650 millimètres de longueur et 0,05 mil. de diamètre ; ce fil pèse 0,022 gr. si bien qu'un kilogramme de tantale métallique fournit 45 000 lampes. Il n'est pas possible de donner à un filament aussi long la forme d'une boucle simple, comme on le fait dans les lampes à filament de carbone. La preuve en est que la lampe à l'osmium, dans laquelle cette forme a été conservée, n'a pu être construite que pour des voltages relativement faibles. L'innovation de la lampe au tantale réside précisément dans l'emploi d'une armature formant cadre, sur laquelle est enroulée la longueur de fil nécessaire. Le brevet pris par Siemens et Halske et Scholvien (D. R. P. 159096) prévoit toutes les méthodes possibles pour employer de longs fils métalliques pour les lampes à incandescence. Siemens et Halske ont également fait breveter un procédé de fabrication du tantale fondu au moyen du tantale amorphe, ainsi que l'emploi de fils de tantale étirés et de fils d'autres métaux difficilement fusibles tels que le zirconium, le thorium, l'yttrium et l'erbium (D. R. P. 165057, du 14 octobre 1904, accordé le 24 novembre 1905 ; D. R. R. 169565, du 3 mai 1900 accordé le 5 avril 1906). Pour éviter toute formation de carbures qui provoqueraient la destruction rapide à la presse des lampes, la poudre métallique amorphe est comprimée en disques ou en baguettes, sans addition d'un agglomérant organique et elle est ensuite fondue dans l'arc électrique à l'abri de l'air ou dans un gaz indifférent.

Un morceau de tantale chauffé au rouge peut être transformé en plaque mince par l'action d'un marteau pilon. Par chauffage et martelage, cette plaque acquiert une dureté semblable à celle de l'acier trempé, mais elle reste toujours absolument malléable. Siemens et Halske ont projeté de fabriquer des outils et autres objets en alliage de tantale et le brevet allemand n° 167217 qui leur a été accordé pour une plume au tantale marque peut-être la fin d'une industrie qui a fait des progrès constants depuis 1820, celle des plumes en acier. La plume en tantale est, paraît-il, extrêmement résistante aux agents chimiques, beaucoup plus dure et plus élastique que la plume d'acier et inusable, en raison même de cette dureté et de cette élasticité. Au point de vue de l'élasticité, elle surpasse même les plumes en or employées pour les porte-plumes à réservoir et elle ne tarderait pas à se substituer à ces deux sortes de plumes si l'on parvenait à fabriquer le tantale métallique à un prix acceptable.

Le dernier rapport annuel de Siemens et Halske indique qu'un grand laboratoire pour la partie chimique et métallurgique de l'obtention du tantale sera bientôt mis en activité. Comme on n'éprouve aujourd'hui plus aucune difficulté pour se procurer des minerais de tantale en n'importe quelle quantité et à bon marché, il est permis d'espérer qu'on parviendra bientôt à produire le tantale métallique à un prix convenable.

II

Lampe à la zircone. — Les carbures métalliques peuvent être divisés en deux classes, les uns étant décomposables par l'eau et les autres étant très stables. Le carbure de zirconium, employé dans ces derniers temps pour la fabrication de filaments incandescents, appartient à la dernière classe. Le brevet de Sander (D. R. P. 123701) est relatif à la fabrication de corps incandescents à l'aide des dérivés hydrogénés ou azotés des terres rares et d'un agglomérant organique et, en particulier, de la zircone. Après la dissolution de la société *Elektrodon*, la fabrication des lampes à la zircone a été entreprise par la firme Dr Hollefreund et Co de Berlin. Une société belge ayant son siège à Bruxelles, la Zirkon-Gesellschaft, est chargée de l'exploitation des brevets étrangers. Pour obtenir les combinaisons hydrogénées ou azotées, on réduit la zircone par le magnésium dans un courant d'hydrogène ou d'azote, suivant le procédé de Winkler ; en pratique, on emploie l'hydrogène pour plus de commodité. Si l'on opère avec un excès de magnésium et avec apport de chaleur extérieure, on doit obtenir suivant les indications du brevet le dérivé hydrogéné pur, contrairement aux résultats analytiques de Winkler et Bayle. Suivant les indications particulières que le Dr Hollefreund a bien voulu nous fournir, les résultats d'analyse doivent correspondre exactement à la formule ZrH^4. Pour éliminer la magnésie et l'excès de magnésium, on fait digérer le produit de la réaction avec de l'acide chlorhydrique étendu, on le sèche puis on en fait une pâte avec un agglomérant organique. Les fils obtenus à la presse sont chauffés à 300° dans une atmosphère d'hydrogène pour éviter l'oxydation. Ces fils possèdent une conductibilité extrêmement faible, si bien qu'il faut les soumettre à un courant à haut voltage pour les porter à l'incandescence dans une ampoule. Quand l'incandescence a été obtenue, le fil possède une conductibilité permanente, car la formation de carbure s'est effectuée. On peut faire cette opération avec un courant de voltage ordinaire si l'on commence par chauffer le fil au moyen d'un dispositif accessoire. Quand le carbure est formé, on dirige de l'hydrogène dans l'ampoule, puis on laisse le fil s'agglomérer en augmentant

peu à peu l'intensité du courant. La structure du filament se modifie lentement, il devient dur, prend l'aspect métallique et se comporte comme un métal au point de vue de sa conductibilité électrique. D'après les indications de Wedding, les lampes à incandescence fabriquées par ce procédé ne consomment que 2 watts par bougie et sont destinées aux faibles voltages.

Pendant quelque temps, la même Société a livré au commerce une lampe constituée par un filament ordinaire de carbone recouvert à sa surface d'une mince couche de zirconium métallique, à la place de l'enduit de graphite généralement employé. Les filaments de ce genre sont obtenus [1] en chauffant électriquement les filaments de carbone dans une atmosphère formée par une combinaison volatile du zirconium. Par ce traitement, les lampes de 25 bougies doivent être transformées en lampes de 30 à 32 bougies qui consomment 2,5 watts à 220 volts, c'est-à-dire qui fournissent la même économie que nos lampes actuelles à haut voltage.

La société Hollefreund et Cº a récemment lancé une lampe à la zircone perfectionnée qui ne doit consommer qu'un watt par bougie. Les récents brevets (D. R. P. 140378, 146555, 147233 et 147316) montrent qu'il s'agit d'une lampe au carbure de zirconium dont la teneur en carbone est abaissée par des additions appropriées et des moyens convenables. L'idée d'employer les carbures pour les lampes à incandescence n'est pas neuve et il ne manque pas de propositions de ce genre antérieures au brevet de Sander s'appliquant aux carbures des métaux les plus divers et, en particulier, à celui du zirconium. Mais comme les résultats obtenus avec les carbures ne correspondaient pas aux espérances que l'on s'était faites, les essais dans cette direction furent abandonnés.

Ce n'est que par l'addition d'autres métaux difficilement fusibles et appropriés, tels que le ruthénium ou le tungstène, qu'on a obtenu des filaments dont le point de fusion est beaucoup plus élevé et qui peuvent supporter un courant beaucoup plus intense sans que leur durée soit diminuée. D'après Boje, ces lampes survoltées peuvent consommer moins de 0,3 watt par bougie ; en consommant 0,6 watt, elles durent plus de 120 heures, et enfin en consommant 1 watt, elles peuvent brûler plus de 1 000 heures et possèdent, pendant les 500 premières heures, un pouvoir éclairant presque constant. La longueur d'un fil de 0,6 mil. de diamètre est d'environ 5 millimètres pour 1 volt, si bien que l'on doit mettre plusieurs fils en tension pour obtenir des lampes de 110 et 120 volts.

Lampes à l'iridium. — L'iridium, dont l'emploi pour les lampes à incandescence a déjà été proposé par Edinson, est extrêmement dur et cassant et ne peut être étiré en fils ; on peut cependant le laminer en plaques de 0,8 mil. d'épaisseur. Les brevets de Gülcher (D. R. P. 145456 et 145457, classe 21 *f*) sont relatifs à cette application. Comme aucune publication n'a été faite sur ce sujet, nous pensons qu'il est intéressant de reproduire ici la revendication de ces brevets :

« Procédé de fabrication de filaments minces et réguliers en iridium pur, pour lampes à incandescence, consistant à agglomérer de l'iridium très finement divisé à l'aide d'un corps disparaissant entièrement par chauffage. Les filaments obtenus sont séchés à l'air à température modérée puis fortement chauffés à l'air libre, jusqu'à ce qu'ils soient devenus complètement métalliques par commencement de fusion ».

« Procédé de fabrication de filaments minces et réguliers en iridium pur, suivant le brevet 145456, consistant à broyer intimement de la mousse d'iridium avec un agglomérant. La masse plastique assez ferme ainsi obtenue est moulée en fils que l'on chauffe dans un courant d'hydrogène pour réduire les oxydes que la mousse d'iridium peut encore contenir, puis le filament uniquement composé d'iridium métallique et d'agglomérant est chauffé à l'air libre jusqu'au rouge blanc le plus intense. »

La lampe à l'iridium n'est destinée qu'à de faibles voltages, comme la lampe à l'osmium. Elle ne peut pas concurrencer sérieusement la lampe à filament de carbone, car la production d'iridium est très limitée, comme celle de l'osmium. Il est vraisemblable que la fabrique d'accumulateurs de Gülcher, de Berlin, n'a entrepris cette fabrication que parce qu'elle y était contrainte, car il est établi que la lampe à l'osmium convient tout particulièrement pour les faibles voltages et les petites intensités lumineuses.

Pour le service des batteries d'accumulateurs, la lampe à l'osmium est maintenant presque exclusivement employée. Son prix relativement élevé a incité Gülcher à créer une lampe analogue, mais de fabrication plus économique, afin d'être indépendant de la Société Auer.

Lampes au tungstène et au molybdène. — Le tungstène et le molybdène appartiennent au groupe des métaux qui conviennent particulièrement bien pour la confection de corps incandescents en raison de leur infusibiliié et de leur manque de volatilité. L'idée d'employer le tungstène et le molybdène pour les lampes à incandescence n'est nullement nouvelle et il existe déjà plusieurs procédés pour déposer les deux métaux sur des fils de platine ou de carbone. Un récent brevet d'Alexandre Just et Franz Hanaman, de Vienne (D. R. P. 154262 du 15 avril 1903, accordé le 8 septembre 1904), concerne, par contre, la fabrication de filaments en tungstène et molybdène purs. On sait que les dérivés oxyhalogénés et, en particulier, les oxychlorures de ces métaux sont réduits au rouge par l'hydrogène en donnant le métal, l'hydracide correspondant et de l'eau. Si l'on introduit un filament incandescent de métal ou de carbone dans une atmosphère de vapeurs d'oxychlorure de tungstène et d'un excès d'hydrogène, le tungstène réduit se précipite sur le filament et on obtient un corps incandescent composé d'une âme de carbone (ou de métal) et d'une enveloppe de tungstène. L'expérience a montré que dans certaines circonstances la réaction s'effectue tout autrement. Un filament de carbone étant placé dans une atmosphère composée d'oxychlorure de tungstène et de très peu d'hydrogène, si l'on porte ce filament à très haute température au moyen du courant électrique, il se transforme peu à peu, mais complètement, en un filament de tungstène pur. Cette réaction a déjà été employée pour obtenir des filaments d'osmium, en chauffant un filament de carbone dans une atmosphère de tétroxyde d'osmium. Dans ces

(1) D. R. P. 140323 et 141353.

nouvelles conditions, le carbone se combine à l'oxygène de l'oxychlorure pour donner de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique, le chlore se combine à l'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique et le tungstène se substitue au carbone :

$$TuO^2Cl^2 + C^2 + 2H = 2HCl + 2CO + Tu$$

ou

$$TuOCl^4 + C + 2H^2 = 4HCl + CO + Tu.$$

Une fois que le carbone est complètement remplacé par du tungstène, il est bon d'augmenter l'arrivée d'hydrogène de façon à égaliser et renforcer le filament de tungstène obtenu :

$$TuO^2Cl^2 + 3H^2 = 2H^2O + 2HCl + Tu$$

ou

$$TuOCl^4 + 3H^2 = H^2O + 4HCl + Tu.$$

Pour réaliser la substitution du tungstène au carbone, il faut opérer dans les conditions suivantes : excès d'oxychlorure, présence de très peu d'hydrogène et température élevée du filament. Si l'hydrogène est en excès et que la température du filament soit trop basse, l'oxychlorure est réduit par l'hydrogène seul, sans que le carbone entre en réaction. Les réactions sont absolument analogues avec le molybdène. La revendication du brevet est la suivante :

« Procédé de fabrication de filament pour lampes à incandescence consistant à porter un filament de carbone à une température très élevée dans les vapeurs d'un dérivé oxyhalogéné du tungstène ou du molybdène, en présence de très peu d'hydrogène libre. Dans ces conditions, le carbone est complètement remplacé par du tungstène ou du molybdène.

Déjà, en janvier 1901, le Dr Fritz Blau et la fabrique de lampes à incandescence « *Watt* », de Vienne, ont demandé un brevet pour la transformation des filaments de carbone en filaments d'osmium et de ruthénium. La revendication du brevet est faite dans les termes suivants : « Procédé pour la transformation des filaments de lampes à incandescence, en carbone, en filaments, en osmium ou en ruthénium, consistant à brûler ces filaments par l'oxygène des tétroxydes des métaux précédents, employés à l'état gazeux, en l'absence de tous gaz réducteurs étrangers, de telle façon que le filament de carbone se transforme en un filament métallique.

Bien qu'actuellement la fabrication de la lampe à l'osmium ne s'effectue pas par ce procédé, mais exclusivement par le procédé d'agglomération, il est intéressant de rappeler au point de vue historique la relation existant entre le brevet de Just et celui de Blau.

Dans une nouvelle demande de brevet du Dr Just datant du 3 février 1905 et concernant les perfectionnements du procédé de substitution, nous trouvons que l'inventeur a complètement abandonné la voie indiquée par sa revendication du 14 avril 1903, pour revenir au procédé d'agglomération étudié par Auer von Welsbach pour la lampe à l'osmium. La revendication du brevet en question est la suivante : « Procédé pour la fabrication de corps incandescents en tungstène ou en molybdène ou en alliages de ces métaux consistant à faire une masse plastique avec une combinaison de ces métaux réductibles par l'hydrogène (oxyde, sulfure, chlorure, etc.), et un agglomérent exempt de carbone (tel que l'eau ou un autre liquide s'évaporant sans laisser de résidu). Cette masse plastique est alors amenée par pression à la forme de corps incandescent, puis chauffée dans une atmosphère d'hydrogène jusqu'à ce que la réduction soit effectuée Le produit obtenu est employé comme corps incandescent soit tel qu'il a été obtenu, soit seulement après passage à la filière. »

Mais il est certain qu'on applique aujourd'hui le procédé de substitution, car, d'après une communication de la fabrique de lampes de la *Vereinigte Elektrizitats Aktien Gesellschaft* de Ujpest, datée du 29 avril 1906, ce procédé est remarquable par la facilité qu'il donne d'obtenir des filaments extrêmement fins en tungstène pur. On a ainsi le moyen d'obtenir des lampes à 110 volts d'un pouvoir éclairant relativement faible (32 bougies). La fabrique insiste particulièrement sur ce que des fils d'un diamètre aussi faible ne peuvent être obtenus par le procédé d'agglomération.

La mise au point de la lampe au tungstène suivant les procédés de Just et Hanamann a été effectuée par la *Vereinigte Elektrizitäts Aktien Gesellschaft* à Ujpest, laquelle possède le monopole d'exploitation pour l'Autriche-Hongrie, la Russie, la Belgique, l'Italie, l'Espagne et le Portugal. Les brevets allemands sont la propriété de la firme *Wolfram Aktien Gesellschaft* d'Augsbourg, qui a transféré le monopole de fabrication à la maison Georg. Lüdecke et Co de Lechhausen.

Le procédé de Just et Hanamann est donc encore astreint à avoir recours au carbone. Comme dans la plupart des cas, la présence de cet élément entraîne de nombreux inconvénients, on s'est pendant longtemps efforcé de s'en passer complètement. Werner von Bolton a montré le moyen d'obtenir des fils de métaux difficilement fusibles, étirés, et tout dernièrement le chimiste viennois H. Kuzel a fait breveter un procédé de fabrication de fils non étirés en poudres amorphes de métaux difficilement fusibles sans avoir recours à l'emploi d'un agglomérant organique. Nous donnerons un extrait du brevet anglais (no 28154 A. D. 1904, demandé le 22 décembre 1904, accordé le 21 décembre 1905), seul accordé jusqu'ici, car la maison Kremenecky de Vienne fabrique déjà des lampes de ce système et l'exploitation du brevet allemand a été entreprise par la maison Pintsch frères, de Berlin. Le nouveau procédé fait usage des métaux difficilement fusibles (chrome, manganèse, molybdène, urane, tungstène, vanadium, tantale, niobium, titane, thorium, zirconium, platine, osmium et iridium) sous leur forme colloïdale (hydrosol, organosol, gel ou suspension colloïdale). On sait que l'on obtient les métaux sous cette

forme, suivant les procédés connus, à un état plus ou moins fluide ou gélatineux qui dépend naturellement de la quantité de dissolvant. On peut aussi obtenir les métaux colloïdaux à l'état solide en évaporant le dissolvant avec précaution ou en séchant les sols, gels ou suspensions colloïdales précipités. Dans le premier cas, le sol ou le gel de l'un ou plusieurs des métaux énumérés ci-dessus sont débarrassés de l'excès de dissolvant par évaporation, pression ou filtration jusqu'à ce qu'on obtienne une pâte. Dans l'autre cas, on ajoute au métal finement divisé une petite quantité d'eau ou d'un autre liquide remplaçant la saturation colloïdale par l'eau tel que l'alcool, la glycérine, le chloroforme, le xylène (!) jusqu'à ce que la masse pâteuse désirée soit obtenue par saturation et gonflement du métal colloïdal.

C'est en ce qui précède que réside l'invention de Kuzel, car la transformation de la masse pâteuse en filament est connue et aujourd'hui employée. La pâte est pressée à travers des orifices très étroits, les fils sont séchés, puis, comme ils ne conduisent pas le courant électrique, réchauffés ou exposés à l'action d'un courant de voltage élevé, exactement comme il a été décrit plus haut pour les filaments de carbure. Par le chauffage au rouge blanc, le métal colloïdal est ramené à sa forme cristalline ; le diamètre et la résistance spécifique du filament sont ainsi radicalement modifiés et il est prêt à servir. Les métaux colloïdaux (1), qui n'ont trouvé jusqu'ici que quelques applications isolées en médecine, semblent donc appelés à contribuer à la solution depuis si longtemps cherchée d'un éclairage rationnel par incandescence. C'est du moins ce qui ressort des mesures de Kremenecky et d'autres expérimentateurs.

Dans ses récentes demandes de brevets, la société Auer, qui exploite la lampe à l'osmium, s'est contentée de modifier son procédé de fabrication dans le sens où cela lui a semblé nécessaire pour l'appliquer à des métaux autres que l'osmium. Pour le reste, elle s'en est tenue à son procédé éprouvé d'agglomération. La longue expérience acquise dans la fabrication des lampes à l'osmium par les sociétés Auer autrichienne et allemande leur vient naturellement en aide pour la fabrication des nouvelles lampes *Osmin* et *Osram* qu'elles lancent dans le commerce. Ces nouvelles lampes Auer sont vraisemblablement à base de tungstène car, de tous les métaux essayés, c'est celui qui semble avoir fourni les meilleurs résultats pour l'éclairage par incandescence. La société autrichienne vend même des lampes à 110 volts qu'elle désigne sous le nom de lampes *Wolfram*. La dénomination de lampe *Osram* semble indiquer qu'il s'agit d'un alliage de tungstène et d'osmium. On admettait autrefois que les alliages ne convenaient pas pour cette application en raison de l'abaissement du point de fusion, mais on présume aujourd'hui que le meilleur rendement des nouveaux filaments incandescents ne dépend pas seulement du degré d'infusibilité du métal employé mais aussi de ce que les alliages, et en particulier, ceux qui correspondent aux mélanges eutectiques, possèdent des propriétés physiques qui diffèrent essentiellement de celles de leurs constituants.

Lampe à filament de graphite. — Pour être complet, nous devons encore dire que la *General Electric Company* a réussi par un traitement approprié à *métalliser* le filament des lampes à carbone. Jusqu'ici, les filaments de carbone placés dans le noir de fumée étaient fortement calcinés dans des fours spéciaux avant de subir la *préparation* (2). On a reconnu récemment que ces filaments subissaient une modification très importante et jusqu'ici inconnue quand on calcinait de nouveau les filaments *préparés* dans un four électrique à résistance, à 3 000-3 700°C. Le résultat de ce traitement, imaginé par Howell, est très particulier. Les fils semblent avoir été fondus par la température de calcination et leur résistance électrique, mesurée à la température ordinaire, se trouve diminuée de 80 $^0/_0$ environ par rapport à celle des filaments ordinaires.

La variation de la résistance spécifique avec la température est modifiée d'une façon particulière par cette double calcination et le coefficient de température qui était négatif devient positif, si bien que le procédé Howell fournit des filaments ressemblant tout à fait à des filaments métalliques par leurs propriétés. Au point de vue chimique, la modification du carbone obtenue se rapproche surtout du graphite, d'où le nom choisi pour la lampe. L'économie atteinte jusqu'ici n'est que de 2,5 watts par bougie.

L'éclairage électrique par incandescence est encore dans sa période de développement, une invention en éveille une autre, comme nous l'avons vu tout à l'heure. La récente demande de brevet de Joh Lux, de Vienne (P. A. 247611 du 8 septembre 1905) concerne de nouveau un procédé de fabrication de filaments minces en métaux, difficilement fusibles, pour lampes à incandescence.

III. — Economie comparée des différents modes d'éclairage

Les grands progrès réalisés par la technique de l'éclairage pendant les trente dernières années n'ont pas seulement eu pour conséquence une augmentation de l'intensité d'éclairage, mais aussi une économie dans la consommation de combustible et la dépense d'énergie. La valeur d'un mode d'éclairage déduite de la dépense par unité de lumière produite est annoncée au public d'une façon tout à fait arbitraire. En raison de la concurrence entre les différents moyens d'éclairage, on met souvent sous les yeux des profanes des tableaux comparatifs signés de noms connus qui relatent les résultats d'essais quelconques relatifs à la dépense afférente à chaque mode d'éclairage, mais sans préciser les conditions dans lesquelles ces essais ont été effectués. On ne tient aucun compte de ce que ces essais ont été faits tantôt avec des réflecteurs ou des globes des modèles les plus divers, tantôt sans ces accessoires. et qu'ils sont rapportés tantôt à une surface éclairée sphérique, tantôt à une surface hémisphérique. Une comparaison du coût des lumières les plus diverses n'est jamais possible qu'avec certaines restrictions,

(1) *Chem. Ztg.*, **1906**, p. 664.

(2) La *préparation* consiste à porter au rouge dans une atmosphère d'hydrocarbure (vapeurs de ligroïne) les filaments de cellulose carbonisés. Le carbone se dépose sur les parties les plus minces (qui sont par suite les plus chaudes) et régularise le diamètre du filament. Cet enduit extérieur est constitué par du graphite.

car les conditions imposées à chacune d'elles sont très différentes les unes des autres. C'est ainsi qu'on ne peut comparer sous tous les rapports une source de lumière destinée à éclairer une place de travail dans un local fermé avec un foyer lumineux devant éclairer une grande salle de conférences ou un hall. Dans de nombreux cas, la coloration de la lumière décide de son emploi. Il faut aussi remarquer que le rendement technique ne nous fixe pas directement sur les frais d'entretien de chaque mode d'éclairage. Dans les conditions actuelles, l'électricité, par exemple, est une forme de l'énergie beaucoup plus coûteuse que l'énergie emmagasinée dans le pétrole ou le gaz d'éclairage. C'est en quelque sorte une énergie de luxe. Cependant, cette circonstance est purement momentanée, elle peut se modifier d'un jour à l'autre et elle se modifie effectivement au fur et à mesure que nous savons produire l'électricité à meilleur compte (Wedding et Rasch).

Après l'incandescence par le pétrole, l'incandescence par le gaz est actuellement la lumière la plus économique. Malgré les circonstances les plus défavorables que l'on puisse imaginer, le gaz a fini par l'emporter dans sa lutte contre l'électricité. Parmi les nombreuses prophéties qui ne se sont pas réalisées, il faut ranger celle suivant laquelle la lumière du gaz serait rapidement supplantée par la lumière électrique. Ces deux concurrents combattent encore vivement et c'est ici aussi la lutte pour l'existence qui constitue la raison même du progrès. La consommation du gaz pendant ces dernières années montre que les producteurs de gaz n'ont pas lieu de se décourager. En 1859, on brûlait 40 millions de mètres cubes de gaz, tandis qu'aujourd'hui on en produit plus de 800 millions de mètres cubes c'est-à-dire les quatre cinquièmes d'un kilomètre cube par an. Si le pétrole a dû laisser la place dans de nombreux cas au gaz et à l'électricité : il n'en reste pas moins le mode d'éclairage de la grande majorité des petits consommateurs et aussi longtemps que ceux-ci subsisteront, il gardera sa grande importance.

Malgré son entretien coûteux, la lampe électrique à incandescence a trouvé un débouché extrêmement grand, signe qui indique que le besoin d'une petite lampe électrique pour l'éclairage intérieur est très grand. Tandis que d'un côté les techniciens de l'éclairage au gaz s'efforçaient de remplacer les grosses sources de lumière électrique par de puissants becs de gaz, auxquels les électrotechniciens ont répondu en créant la lampe à arc intensive, les électriciens et les chimistes, et même l'inventeur de l'incandescence par le gaz, s'efforcent depuis des années de créer une lampe électrique à incandescence plus économique.

Aucune des nouvelles lampes à incandescence lancées jusqu'ici sur le marché n'a pu supplanter la lampe à filament de carbone malgré sa grande consommation de courant. On avait fondé les plus grandes espérances sur la lampe Nernst parce qu'elle ne consomme que moitié moins de courant, qu'elle supporte les hautes tensions et qu'elle est facile à mettre en circuit. Mais en raison du dispositif nécessaire pour régler le courant qu'on envoie dans le filament destiné à chauffer le corps incandescent, elle est trop coûteuse de premier achat et sa durée n'est pas suffisante, surtout quand elle est exposée à des vibrations.

La lampe à l'osmium, que l'on cherche toujours à améliorer comme la lampe Nernst d'ailleurs, a le même inconvénient que cette dernière relativement à son prix d'achat trop élevé ; de plus le voltage qu'elle peut supporter n'est que de 47 volts. Avec les réseaux de distribution actuels, il faut monter plusieurs lampes en tension et les laisser brûler toujours en même temps ou il faut employer des dispositifs particuliers pour diviser la tension. Actuellement, il paraît que le voltage de ces lampes est assez élevé pour qu'on puisse en laisser brûler deux, mais ce résultat n'est de nouveau atteint que par un prix d'achat plus élevé. La consommation est d'environ 1,5 watt par bougie, c'est-à-dire la moitié de celle d'une lampe au charbon et au point de vue de la durée, la lampe à l'osmium est au moins égale à cette dernière, si ce n'est supérieure. Une autre infériorité sur la lampe Nernst, c'est qu'elle ne peut être placée que suspendue, car le filament d'osmium devient mou et se déforme quand il est porté au rouge dans toute autre position.

La consommation de courant de la lampe au tantale est à peu près la même que celle de la lampe à l'osmium, mais elle présente sur cette dernière l'avantage de pouvoir marcher à 110 volts en raison de la grande longueur de son filament. On peut même admettre que la lampe au tantale pourra être fabriquée pour des voltages supérieurs. La durée de combustion utile est de 400 à 600 heures, la durée totale dépassant 1 000 heures. Il est peu nécessaire de protéger la lampe contre les ébranlements tant qu'elle n'a pas encore brûlé, mais cela devient indispensable par la suite. Le filament se rompt alors facilement et bien qu'il soit fréquent que les extrémités libres du filament rompu se ressoudent et que la lampe continue à brûler, il arrive souvent qu'en raison du raccourcissement qui en résulte le filament est tellement surchargé qu'il est bientôt détruit. D'autre part, la lampe au tantale n'est pas aussi sensible aux variations de voltage que la lampe au carbone, car la résistance spécifique du tantale croît à mesure que la température augmente. Elle donne, comme la lampe à l'osmium, une lumière blanche, constamment régulière. Un avantage ultérieur, bien que moins important, est que la surface éclairante est plus grande et mieux répartie autour de la périphérie de la lampe que dans les lampes possédant une ou deux boucles de filament. La lampe au tantale a été reconnue très régulière et les différentes lampes essayées n'ont montré que de très faibles différences de l'une à l'autre dans leur manière d'être. D'après les essais d'Ambler, l'intensité lumineuse de la lampe au tantale varie beaucoup moins suivant le voltage que celle de la lampe au carbone. Cependant, les courbes du même genre établies par Kennelly et Whiling sont notablement différentes de celles d'Ambler, en ce sens que la différence entre la lampe au tantale et la lampe au carbone est, d'après eux, bien loin d'être aussi grande que ne l'indique Ambler. D'après Ambler, le pouvoir éclairant d'une lampe au carbone croît de 24 % quand le voltage augmente de 4 %, tandis que pour cette même variation de voltage, l'éclat de la lampe au tantale ne croît que de 9 %. Pour obtenir la même variation de l'intensité lumineuse des deux lampes, la lampe au tantale exige une variation de voltage deux fois plus grande que la lampe au carbone. Cette faible variation de l'intensité lumineuse de la lampe au tantale avec le voltage peut, en partie, s'expliquer par

le fait que le filament de tantale éclaire à une température plus élevée que le filament de carbone et qu'à température plus élevée le coefficient suivant lequel l'intensité lumineuse varie avec la température absolue, diminue. Un voltage plus élevé correspond évidemment à une température plus élevée et l'on peut être porté à admettre qu'une même variation du voltage en pour cent doit entraîner une même variation du pouvoir lumineux des deux lampes. Mais cette supposition ne serait exacte que si la résistance des deux sortes de filaments variait au même degré avec le voltage. Or, ceci n'est précisément pas le cas, comme nous l'avons vu plus haut. Cette différence ne doit pas nous surprendre, le carbone possédant un coefficient de température négatif, tandis que le coefficient de température du tantale est positif, comme celui de tous les métaux. Ce n'est que peu à peu que le carbone perd ce caractère négatif ; pour un voltage un peu au-dessous du voltage normal, le coefficient de température devient nul, pour devenir ensuite très graduellement positif. Ceci explique la différence d'attitude des deux lampes au point de vue des variations du pouvoir lumineux ; une même augmentation de voltage élève moins la température du filament de tantale que celle du filament de carbone parce que la résistance du premier augmente avec la température.

Ce fait explique aussi pourquoi le rendement lumineux de la lampe au tantale augmente moins par survoltage que celui de la lampe au carbone. Pour survoltage de 5 %, la consommation de la lampe au tantale ne diminue que de 12 %, tandis que celle de la lampe au carbone diminue de 30 %.

Le prix, aujourd'hui considérablement abaissé de la lampe au tantale (3 francs environ) et son voltage plus élevé lui confèrent une supériorité sur la lampe à l'osmium. Malheureusement, la lampe au tantale ne convient pas du tout pour le courant alternatif et il est surprenant que les lampes actuellement fabriquées résistent encore beaucoup plus mal que les premières lampes construites. Celles-ci duraient quelques centaines d'heures sur le courant alternatif, tandis qu'aujourd'hui, elles brûlent souvent au bout de 50 heures et même après 10 heures d'éclairage. Ce fait surprenant n'a pas encore reçu d'explication.

Les nouvelles lampes au zirconium ne doivent consommer que 1 watt par bougie et durer au moins 500 heures, d'après les indications de leur propre fabricant et de Boje. On doit construire des lampes jusqu'à 120 volts, mais actuellement, on construit surtout des lampes pour 40 et 75 volts et les indications communiquées par Boje ne se rapportent qu'aux lampes à faible voltage dont le prix est de 3 fr. 75 pour 40 volts, 4 fr. 25 pour 75 volts et 5 francs pour 120 volts.

La lampe à l'iridium de Gülcher n'est construite que pour les faibles voltages, jusqu'à 24 volts. Le prix des lampes de 12 à 24 volts est de 4 fr. 25. La consommation doit être de 1 watt à 1,5 watt par bougie. On n'a pas encore publié de résultats d'essais de ces lampes.

La dernière création dans le domaine des lampes à filament métallique est, comme nous l'avons vu plus haut, la lampe au tungstène. Nous avons à distinguer entre les lampes fabriquées suivant quatre procédés. Le premier procédé est celui de Just et Hanamann. Les fabricants qui l'emploient ont en vue la création d'un type normal de 30 à 40 bougies pour un voltage de 110 volts et une consommation de 1 watt par bougie. Des essais, faits au laboratoire de l'Usine électrique municipale de Munich, ont donné une intensité lumineuse de 38,9 à 45,7 bougies pour une consommation spécifique de 1,1 watt à 1 watt par bougie.

Le second procédé est dû à Kuzel, comme nous l'avons vu. La lampe au tungstène de Kuzel a été essayée à Vienne dans la fabrique de Kremenecky et l'on a trouvé que des lampes de 19 à 32 volts consomment environ 1 watt à 1,25 watt et peuvent brûler utilement pendant 1 000 heures ; à ce moment, la diminution moyenne de pouvoir éclairant n'est que de 10 à 15 % de l'intensité lumineuse primitive. Quelques lampes Kuzel ont été examinées par le laboratoire de l'Association des consommateurs autrichiens. Une lampe de 55 volts produisait 31 bougies en consommant 1,1 watt par bougie et après 917 heures d'éclairage, 28,6 bougies en consommant 1,185 watt par bougie. Au bout de 917 heures, la diminution du pouvoir éclairant n'était donc que de 7.6 %. D'après les indications du fabricant, chaque boucle du filament peut absorber environ 30 volts, si bien que l'on peut fabriquer des lampes à trois boucles pour 110 volts. Comme pour la lampe au tantale, la rupture d'un filament ne met que très rarement la lampe hors d'usage, car dans la plupart des cas, les extrémités du filament se ressoudent et la lampe continue à brûler d'elle-même. Les frais de fabrication sont relativement faibles et toutes les dispositions sont déjà prises pour lancer la nouvelle lampe sur le marché à la prochaine saison.

La lampe au tungstène, dit lampe *Osmin*, fabriquée à Vienne par l'*Osmiumlicht Unternehmung* a été également essayée par l'Usine municipale d'électricité de Munich. Les lampes de 110 volts ont donné 57,23 bougies en consommant 1,05 watt par bougie. Ces mêmes lampes, essayées par le *Technologisches Gewerbemuseum*, de Vienne, ont accusé une communication de 1,03 watt par bougie ; après 1 776 heures d'éclairage, la consommation n'était encore que de 1,09 watt par bougie. La Société viennoise se propose de construire des lampes de 40, 50 et 60 bougies pour 105 et 110 volts. Pour 200 volts, les lampes doivent donner 80 bougies. Les lampes de ce type exigent déjà des filaments n'ayant que 0,03 mm. de diamètre dont on peut s'imaginer la délicatesse en se rappelant que le diamètre d'un cheveu fin de femme blonde est de 0,06 mm. On peut, par suite, admettre qu'il n'est pas possible de construire des lampes de moins de 35 à 40 bougies pour les voltages ordinaires voisins de 100 volts. Mais ceci n'est aucunement un inconvénient, car en raison de leur faible consommation de 1 watt par bougie, ces lampes de 40 bougies ne consomment pas plus de courant qu'une lampe au carbone de 10 bougies.

La quatrième lampe au tungstène est construite par la *Deutsche Gasglühlicht Gesellschaft*, et vendue sous le nom de lampe *Osram*. Sa durée doit dépasser en moyenne 1 000 heures, temps pendant lequel son pouvoir éclairant ne doit pas sensiblement diminuer. 16 lampes Osram de 25 et 32 bougies ont été essayées par le laboratoire physico-technique de Berlin au point de vue de leur durée et de leur

consommation en courant alternatif. Le procès-verbal dressé le 21 mai 1906 au moment où les 16 lampes avaient brûlé pendant 500 heures, constate une augmentation de 2 % du pouvoir éclairant pour les lampes de 32 bougies, tandis que les lampes de 25 bougies n'avaient pas encore perdu tout à fait 1 % de leur pouvoir éclairant primitif. Une des 16 lampes a brûlé après 156 heures d'éclairage. Au bout de 500 heures, la consommation spécifique était de 1,12 watt par bougie pour les lampes de 25 bougies et 1,08 watt pour les lampes de 32 bougies. La Société allemande Auer se propose de construire aussi des lampes Osram pour 220 volts de 40 et 50 bougies consommant 1,2 watt et de 50 à 200 bougies consommant 1 watt par bougie.

La consommation de courant des lampes à vapeur de mercure d'Hewitt de 3 ampères est de 0,33 à 0,15 watt par bougie, ce qui correspond à peu près au meilleur résultat que l'on ait obtenu avec les lampes à arc. La lampe à mercure n'a pas encore été surpassée jusqu'ici au point de vue de la constance du pouvoir éclairant et de la fixité de la lumière ; des variations de voltage même assez importantes sont sans influence sur elle. Le principal avantage de la lampe au mercure consiste précisément en ce qu'elle n'exige aucun soin ni aucun réglage et que son pouvoir éclairant reste invariable, autant qu'on a pu le constater par les essais faits jusqu'ici. La durée de la lampe d'Hewitt laisse peu à désirer quand elle est manipulée avec précaution ; des lampes ayant fourni 7 000 heures d'éclairage et même plus sont encore en bon état. Le prix d'une lampe à vapeur de mercure de 75 centimètres de longueur possédant un pouvoir éclairant de 500 à 600 bougies normales, est de 30 dollars (150 francs) aux Etats-Unis, y compris tous les accessoires. La lampe en verre de quartz d'Heraeus, verre qui laisse passer les rayons ultra-violets, coûte 375 francs, accessoires compris. Enfin la lampe Uviol, de Schott, de 25 centimètres de longueur revient à 140 francs environ, y compris son support. Nous avons déjà dit que la coloration vert bleuâtre de la lumière des lampes au mercure est un grand obstacle à leur adoption.

Après ces considérations, la question qui se pose est celle-ci : quelle est la lumière qui conservera la victoire définitive et qui se substituera aux autres ? L'électricité, le gaz d'éclairage, le pétrole, l'alcool et l'acétylène sont entrés en vive concurrence. Bien que les nouvelles lampes à filament métallique constituent un énorme progrès dont les conséquences économiques justifient les plus belles espérances pour le développement de toute l'électrotechnique, sans cependant permettre de les chiffrer, on peut admettre qu'aucun des modes d'éclairage actuels n'est près de refouler entièrement les autres. Le domaine à pourvoir est si grand qu'il y a de la place pour tous, même si de nouvelles sources de lumière venaient à surgir, et qu'ils peuvent tous subsister les uns à côté des autres. L'ancienne lampe à filament de carbone est cependant plus coûteuse que toutes les autres et l'intérêt bien entendu des consommateurs est de ne plus se laisser séduire par son bon marché de prix d'achat et d'employer les lampes à filament métallique toutes les fois que leurs particularités ne s'y opposent pas.

On fait actuellement beaucoup de réclame autour d'une nouvelle lampe au tungstène dont la consommation ne doit être que le quart de la lampe au carbone, soit environ 0,8 watt ; on parle même de 0,5 watt par bougie. Mais il est vraisemblable que ce résultat n'est pas encore acquis et que les nouvelles lampes sont encore dans la période d'étude au laboratoire ou de préparation de fabrication, période pendant laquelle on n'aime guère à livrer les produits fabriqués à la publicité. Comme nous l'avons vu, toute une série d'inventeurs travaillent à la fabrication de la lampe au tungstène. Mais il faut remarquer qu'aucune des demandes de brevets faites dans les pays où ceux-ci sont soumis à un examen préalable au point de vue de la nouveauté, comme l'Allemagne et l'Autriche, n'a encore été accordée, à part la demande de Just. Par suite, il n'est pas encore permis de prévoir lesquels des divers procédés seront effectivement protégés par des brevets et encore moins ceux qui fourniront des lampes réellement pratiques.

Un essai approfondi pourra seul montrer si les nouvelles lampes au tungstène peuvent remplir toutes les espérances que l'on a fondées sur elles. L'éclairage électrique par incandescence est encore maintenant un éclairage de luxe. Quand la consommation de courant pourra être abaissée à 0,5 watt par bougie, la lumière électrique deviendra à peu près aussi économique que l'incandescence par le gaz, le prix de l'énergie électrique étant maintenu à 0 fr. 50, 0 fr. 65 le kilowatt-heure, comme maintenant. Mais quand les lampes de ce genre se répandront, les besoins en énergie électrique augmenteront considérablement, ce qui correspondra à un abaissement de prix du kilowatt. Ce développement correspondra à une extension telle des usines d'électricité que l'importance actuelle de ces usines pourra être jugée modeste par comparaison.

L'impossibilité de fabriquer des filaments métalliques en métaux difficilement fusibles, la nécessité d'utiliser les lampes dans une position déterminée, la délicatesse des filaments nécessaires et la longueur à employer sont des difficultés complètement ou tout au moins en majeure partie résolues jusqu'ici. De même que les nombreux inventeurs n'ont pas été effrayés par tous ces obstacles, de même ils travailleront avec confiance et succès à se débarrasser de la concurrence opprimante de l'incandescence par le gaz, en suivant la voie qu'ils se sont tracée.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 3 février. — Sur l'existence du fluorure de sodium cristallisé comme élément des syenites néphéliniques des Iles de Los. (Note de M. A. Lacroix.

— Chaleur de formation des oxydes anhydres de strontium et de baryum. Note de M. de Forcrand.

D'après cette note, si l'on compare les chaleurs de formation de la chaux de la baryte de la strontiane et de la lithine, on constate que cette dernière se rapproche beaucoup plus de la strontiane que des deux autres. Déjà Wyrouboff, en s'appuyant sur l'isomorphisme des silicotungtates, avait insisté sur le lien de parenté qui semble unir le lithium au calcium ; avant lui, Troost avait déjà rapproché le lithium du magnésium.

M. A. de Lapparent fait hommage à l'Académie d'une notice intitulée : *Les deuils de la science française*, Janssen.

L'Académie procède, par voix du scrutin, à la nomination des Commissions de prix chargées de juger les concours de l'année 1908.

Le dépouillement du scrutin donne les résultats suivants :

Prix Jérôme Ponti. — MM. Maurice Lévy, Darboux, Bornet, Chauveau, Poincaré, de Lapparent, Bouvier.

Prix Houllevigne. — MM. Maurice Lévy, Darboux, Mascart, Poincaré, Emile Picard, Giard.

Prix Estrade Delcros. — MM. Gaudry, Darboux, Mascart, Poincarré, Becquerel, de Lapparent, Deslandres.

L'académie procède également à la nomination des commissions suivantes :

Commission chargée de présenter une question de *Grand Prix des sciences physiques*, pour l'année 1911. — MM. Perrier, Guignard, de Lapparent, Chatin, Giard, Delage, Bouvier.

Commission chargée de présenter une question de *Prix Bordin* (*sciences mathématiques*) pour l'année 1911. — MM. Jordan, Darboux, Poincaré, Emile Picard, Appell, Painlevé, Humbert.

Commission chargée de présenter une question de *Prix Damoiseau* pour l'année 1911. — MM. Wolf, Deslandres, Bigourdan, Darboux, Lippmann, Poincaré.

Commission chargée de présenter une question de *Prix Vaillant* pour l'année 1911. — MM. Maurice Lévy, Darboux, Bouquet de la Grye, Troost, Mascart, Becquerel, de Lapparent.

M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance :

1° Les Brochures adressées par le comité organisateur du quatrième congrès international de mathématiques, qui se tiendra à Rome du 5 au 12 avril 1908.

2° *Sur les premiers principes des sciences mathématiques*, par P. Worms de Romilly.

3° Un tome des *Annales du Musée du Congo : Contributions à la Faune du Congo ; Okapia*, par Julien Fraipont.

4° *Recherches sur les « Liriopsidee »*, par Maurice Taullery (Présenté par M. A. Giard).

5° *Rapport sur une Mission scientifique dans les jardins et Etablissements zoologiques publics et privés de l'Allemagne, de l'Autriche-Hongrie, de la Suisse et du Danemark*, par M. Gustave Loisel (Présenté par M. A. Giard).

— Observations du Soleil, faites à l'Observatoire de Lyon, pendant le troisième trimestre de 1907. Note de M. J. Guillaume.

— Sur le développement d'une fonction arbitraire suivant les fonctions de Laplace. Note de Léopold Fejér.

— Emploi des flammes comme soupape des courants alternatifs à haute tension. Note de M. André Cathiard.

— Modifications anomales, dans le champ magnétique des spectres de bandes de divers composés. Note de M. A. Dufour.

Dans une note précédente, l'auteur a montré l'existence du changement magnétique de certaines bandes de fluorure de calcium, et signale, en particulier, que quelques-unes d'entre elles, quand on observe parallèlement aux lignes de force, se déplacent dans le sens qui correspondrait à des électrons positifs.

Le même phénomène se retrouve dans les spectres des autres fluorures et chlorures alcalino-terreux étudiés.

— Sur la réduction de l'indigo par voie électrolytique. Note de M. H. Chaumat.

L'auteur rectifie ce qu'il avait dit au sujet de l'antériorité de ce procédé de réduction qu'il attribuait à Meister Lucius et Bruning, et rappelle que, en 1882, Goppelsrœder avait indiqué et réalisé un procédé différent de celui de Meister Lucius et du sien.

— Sur quelques complexes du fer où le fer est marqué. Note de M. P. Pascal.

Quand on ajoute une solution de chlorure ferrique à une solution de pyrophosphate de sodium, on obtient un camphène dans lequel le fer est masqué, mais qui peut être mis en évidence par la réduction par le sulfure d'ammonium, en remplaçant l'acide pyrophosphorique, par l'acide méta ; on obtient encore des ferro et des ferri métaphosphates tels que $Fe(PO^3)^6Na^4$, $Fe(PO^3)^6Na^3$ en tous points comparables aux ferro et ferricyanures.

— Nouveaux dérivés de la camphénylone ; sa constitution. Note de MM. L. Bouveault et G. Blanc.

La camphénylonamide traitée par le brome en présence du méthylalcoolite de sodium en solution méthylique, donne intégralement un uréthane qui, chauffée en vase clos à 120° en présence de potasse alcoolique, en excès, donne une amine, l'apocamphénylamine ou aminocamphénylane, dont le chlorhydrate traité par l'acide nitreux donne un alcool l'apocamphénylol, qui bout à 81-82° sous 17 milli-

mètres, lequel oxydé par le mélange chromique, se transforme en cétone, l'apocamphènylone bouillant à 78°-79° $d_0^4 = 0{,}921$.

L'étude des dérivés de cette cétone a permis de l'identifier avec la β-isopropylcyclopentanone obtenue par décomposition de l'anhydride β-isopropylidipique.

Donc l'apocamphénylol n'est autre que le β-isopropylcyclopentanol, l'apocamphénylamine, que la β-isopropylcyclopentylamine, et la dihydrocampholènamide que l'amide de l'acide β-isopropylcyclopentone carbonique.

La formation de cette amide à partir de la camphènylone au moyen de l'amidure de sodium s'explique par la constitution proposée par Wagner :

```
          CH                                              CH³
          |                                   CH — CH<
          /\          CH³                     |         CH³
CH² —/ |  \— C<                          CH² —/|
        CH²      CH³   + AzH³  =              CH²
CH² —\ |  /— CO                          CH² —\|
          \/                                  |
          |
          CH                                  CH — CO AzH²
```

— Sur l'ordre d'addition de l'ammoniaque aux oxydes α-organiques de structure asymétrique. Note de M. K. Krassousky.

On peut conclure de cette note que dans la combinaison de l'ammoniaque avec les α-oxydes de structure asymétrique, le groupe hydroxylé se place de préférence auprès de l'atome de carbone le moins hydrogéné.

— Sur la genèse de certains minerais d'alumine et de fer. Décomposition latéritique. Note de MM. Jean Chautard et Paul Lemoine.

— Sur la présence de gneiss a scapolite et de cipolins au Dahomey Note de M. H. Hubert.

— De l'origine des terres fertiles du Maroc Occidental. Note de M. Louis Gentil.

La genèse des *tirs* ou terres noires et des *hamiri* ou terres rouges est subordonnée à des précipitations atmosphériques suffisantes. De fait, la zone d'extension de ces terres est à peu près limitée au sud, à l'oued Ternift, tandis qu'au nord, elle s'étend à toute la côte occidentale. Cette extension correspond à une zone climatérique bien délimitée.

— Qu'est-ce qu'une solution isotonique de saccharose pour les œufs de Strongylocentrotus ? Note de M. Jacques Loeb.

— Sur la morphologie et l'évolution des *Sabellariens* de Saint-Joseph (Hermelliens de Quatrefages). Note de M. Ch. Gravier.

— Contribution à l'étude du rayonnement calorifique solaire. Note de MM. C. Féry et G. Millochau.

Séance du 10 février. — Sur les spectres composés non dissociés. Note de M. Becquerel.

— Alcoolyse de l'huile de lin. Note de M. A. Haller.

Les échantillons de l'huile sur lesquels ont porté les recherches de M. Haller possédaient les indices d'iode et de saponification suivants :

Origine de l'huile	Indices d'iode	Indices de saponification	Origine de l'huile	Indices d'iode	Indices de saponification
Huile de pays. . . .	176	185	Huile des Etats-Unis .	171	189
» de Bombay . .	168	190	» de la Plata . .	172	191

Ces valeurs rentrent dans les limites indiquées par M. Lewkowitsch dans ses ouvrages sur les matières grasses.

L'alcoolyse de l'huile de lin a eu lieu dans la benzine. Voici les proportions des différents produits mis en présence :

Huile de lin	500 grammes
Ether	850 »
Alcool méthylique absolu à 2,5 % d'acide chlorhydrique .	625 »

On chauffe à l'ébullition pendant 12 heures au réfrigérant ascendant. On neutralise par le carbonate de baryum, puis on ajoute du sel marin dissous. On dessèche la solution éthérée sur le chlorure de calcium, et l'ondistille l'éther et rectifie dans le vide et l'on recueille les différentes portions passant à des températures différentes sous 15 millimètres de pression. L'analyse de ces diverses portions a permis de constater qu'elles étaient formées d'éthers méthyliques des acides palmitique, stéarique, oléique, linoléique et isomoléniques et un peu d'acide arachidique.

— La parthénogénèse à Roscoff et à Berkeley. Note de M. Yves Delage.

— M. Armand Gautier fait hommage à l'Académie de la troisième édition de son ouvrage intitulé *L'Alimentation et les régimes chez l'homme*.

— M. A. Giard fait hommage à l'Académie de l'édition française de l'ouvrage de M. J. Lœb, *La dy-*

namique des phénomènes de la vie. La traduction française est due à MM. H. Daudin et G. Schœffer. M. Giard a écrit la préface.

— M. Wolf présente, au nom de M. Albert Nodon, un mémoire intitulé : *Recherches sur la radioactivité temporaire.*

— M. Charles Nordmann demande l'ouverture d'un pli cacheté reçu dans la séance du 19 février 1906 et inscrit sous le n° 7071.

Ce pli est ouvert par M. le Président et renferme un mémoire intitulé : *Sur la dispersion de la lumière dans le vide, interstellaire et quelques autres questions se rattachant à la Photométrie sidérale. Sur une méthode nouvelle de nature à les absorber.*

— Sur la dispersion de la lumière dans l'espace interstellaire. Note de M. Charles Nordmann.

— M. G. Picot, secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences morales et politiques, présente l'ouvrage suivant : *Institut de France. Académie des sciences morales et politiques. Notes biographiques et bibliographiques,* 1906-1907. *Membres titulaires et libres. Associés étrangers.*

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance les ouvrages suivants :

1° *Rapport général sur les nivellements de précision exécutés dans les cinq parties du monde ; rapport sur les travaux du nivellement général de la France, de* 1904 *à* 1906 *inclus. Rapport sur la mesure des mouvements du sol dans les régions sismiques, au moyen de nivellements répétés à de longs intervalles,* par Ch. Lallemand.

2° *Les fours électriques et leurs applications,* par Ad. Minet.

— Observations du passage de Mercure du 14 novembre 1907, faites à l'Observatoire royal de Belgique. Note de M. Lecointe.

— Théorèmes sur les séries de Taylor. Note de M. Michel Petrovitch.

— Sur l'intégration approchée des équations différentielles. Note de M. Emile Cotton.

— Sur la diminution du roulis des navires. Note de M. V. Crémieu.

— Sur une nouvelle série de sels ferriques ammoniacaux où le fer est masqué. Note de M. P. Pascal.

Les ferripyrophosphates décrits (*C. R.*, t. CXLVI, p. 231) ne précipitent pas d'hydrate ferrique par l'ammoniaque, la liqueur rougit et l'on remarque un précipité cristallin atteignant environ un tiers du pyrophosphate employé ; 2° à la zone de séparation des deux liquides initiaux, une couche de grumeaux rouges surmontés de grumeaux jaune clair ; 3° dans la partie supérieure du liquide, un feutrage de longs cristaux soyeux. Tous ces corps sont des sels ferriques ammoniacaux à fer masqué.

— Sur le siliciure de magnésium. Note de MM. Paul Lebeau et Robert Bossuet.

Il résulte de cette note que dans l'action directe du magnésium sur le silicium, il ne se produit qu'un seul composé défini ayant la formule $SiMg^2$.

— Sur les propriétés colloïdales de l'amidon et sur l'existence d'une solution parfaite de cette substance. Note de M. Frouard.

Une pseudosolution d'amidon déminéralisé et partiellement hydraté par une température de 80°, filtrée à travers une membrane de collodion, donne un liquide présentant la transparence et la fluidité de l'eau pure, constituant une dissolution parfaite d'amidon dans l'eau. Cette forme nouvelle se distingue essentiellement de tous les amidons dits *solubles* obtenus antérieurement, ceux-ci n'étant, en réalité, que des structures colloïdales de la même substance. Il faut admettre que, dans le milieu colloïdal même, il existe des molécules d'amidon dissoutes, accompagnées sans doute d'amidon à tous les degrés de condensation moléculaire, l'ensemble constituant un système hétérogène, en état d'équilibre variable avec les différents facteurs d'action. La division produite par la membrane de collodion détruit, de part et d'autre, cet état d'équilibre : c'est pourquoi nous assistons, du côté de la solution parfaite, à cette régression spéciale, conséquence d'une extrême mobilité de la molécule, de son aptitude à réagir sur elle-même suivant un mécanisme inconnu.

— Etat décelé par le pouvoir rotatoire des camphocarbonates d'amines de la série grasse et de la série aromatique en dissolution. Note de M. J. Minguin.

A une solution d'acide camphocarbonique 1/100 de molécule, on ajoute la quantité équimoléculaire de certains amines de la série grasse, on complète 25 centimètres cubes avec de l'eau et l'on observe la déviation au polarimètre, à la température de 12°, sur une longueur de 20 centimètres, puis on augmente la quantité d'amines pour s'assurer, par le changement de pouvoir rotatoire, s'il y a hydrolyse. On répète l'expérience avec de l'alcool absolu au lieu de l'eau. On remarque que la déviation n'a changé ni dans l'un ni dans l'autre cas. On ne peut expliquer ce fait que par la non-dissociation des camphocarbonates d'amines grasses ou une déviation très faible puisque, avec un excès d'amines, la déviation est sensiblement la même. De plus, on vérifie la loi déjà énoncée par M. Minguin et formulée différemment par Tchugueff. Dans une même série homologue optiquement active, la même fraction du poids moléculaire, dans les mêmes conditions, donne la même déviation. Enfin, un excès d'amine n'influe pas, comme dissolvant, sur le pouvoir rotatoire.

Si l'on emploie 1/300 de molécule d'acide camphocarbonique, dissous dans différents dissolvants, on trouve que cet acide, mis en contact avec la quantité d'aniline propre à fournir le sel correspondant, donne la même déviation à l'état pur ou en présence de l'aniline. Il y a donc dissociation complète ; le camphocarbonate d'aniline n'existe pas à l'état dissous. Cette constance de la déviation serait due à la formation d'un sel d'aniline ayant un pouvoir rotatoire inférieur à celui de l'acide ou bien est-elle un effet du milieu. L'expérience démontre que ces deux causes existent. Les autres amines aromatiques donnent des résultats analogues.

— Recherches sur les modifications physiques de la gélatine en présence des électrolytes et des non-électrolytes. Note de M. J. Larquier des Bancels.

Les divers sels neutres manifestent une puissance de dissolution très différente vis-à-vis de la géla-

tine. Les sels des métaux bivalents sont plus actifs que les monovalents, et pour un même métal les azotates plus que les chlorures à concentrations égales. En présence des électrolytes, la gélatine se dissout dans les mélanges de certains non électrolytes et d'eau, par exemple, dans un mélange d'alcool, d'acétone et d'eau. La gélatine dissoute dans l'eau ou dans des mélanges de non-électrolytes et d'eau peut être facilement récupérée par dialyse.

— Dosage du bichromate dans les laits. Note de M. Gouèrr.

Le dosage du bichromate est basé sur la réaction suivante :

$$Cr^2O^7K^2 + 6\,KI + 14\,HCl = Cr^2Cl^6 + 8\,KCl + 3\,H^2O + 6\,I$$
$$2\,S^2O^3Na^2 + 5\,H^2O + I^2 = S^4O^6Na^2 + 2\,NaI + 5\,H^2O$$

294 grammes de bichromate mettent en liberté six fois 127 d'iode et 248 d'hyposulfite dissolvent 127 grammes d'iode pour donner du tétrathionate. La réaction a lieu à froid. On opère sur la couche de 10 centimètres cubes de lait qu'on reprend par 20 à 25 centimètres cubes d'eau et qu'on additionne de 3 centimètres cubes environ de solution d'iode à 10 °/₀ d'iodure de potassium et 4 à 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur. On titre ensuite à l'hyposulfite et la fin de la réaction est indiquée par la coloration bleue exempte de jaune.

— Sur la préparation du dithymol; action du brome sur le dithymol. Note de MM. H. Cousin et H. Hérissey.

Pour obtenir le dithymol, on verse dans 10 litres d'eau à 50-60° C. 5 grammes de thymol dissous dans 50 centimètres cubes d'alcool, on filtre et, après refroidissement, on ajoute 60 centimètres cubes d'une solution de perchlorure de fer de densité 1,26. La réaction est terminée, il se forme un précipité de dithymol. En faisant agir le brome en quantité équimoléculaire sur le dithymol en solution chloroformique, on obtient le dibromodithymol. Si on fait agir le brome sur le dithymoldibromé en solution dans le chloroforme, il se forme la dibromodithymoquinone.

— Sur l'acide γ-oxytétrolique. Note de MM. Lespieau et Viguier.

En faisant agir 2 molécules de bromure d'éthylmagnésium sur 1 molécule d'alcool propargylique bien exempt d'eau, il se produit de l'éthane et lorsque ce dernier a fini de se dégager, on fait passer un courant de gaz carbonique, ce gaz s'absorbe peu à peu, il se forme un acide γ-oxytétrolique isomère de celui de Duisberg qui colore en bleu les solutions de perchlorure de fer alors que le nouvel acide ne les colore pas. Traité par 2 atomes de brome, l'acide tétrolique dissous dans l'éther et maintenu à — 10° donne un produit dont on a isolé un acide répondant à la formule :

$$CH^2OH\,.\,CBr : CBr\,.\,CO^2H$$

fondant à 137-138° et une lactone représentée par la formule :

$$CH^2\,.\,CBr : CBr\,.\,CO$$

qui est déjà connue et a été obtenue par Tœrness en oxydant l'acide β-γ-bromopyromucique.

— Recherches sur une méthode de préparation des aldéhydes cycliques. Note de M. Savariau.

La condensation du chloral avec les composés organomagnésiens cycliques conduit à des alcools secondaires trichlorés, transformables en acides alcools par les alcalis. L'expérience démontre, en outre, que l'on peut passer directement des alcools trichlorés sans avoir recours à l'acide-alcool, à l'aldéhyde avec production de chloroforme par ébullition avec les carbonates alcalins. On peut ainsi préparer des aldéhydes cycliques rares.

— Action des alcools sur le benzylate de sodium. Note de M. Marcel Guerbet.

En chauffant à 220-230° le benzylalcoolate de sodium avec les alcools éthylique et propylique en tubes scellés suivant la méthode par M. Guerbet lui-même, on obtient les alcools benzyléthylique et benzylpropylique. L'alcool benzylique, au contraire, chauffé avec son dérivé sodé, donne non pas du phénylbenzylcarbinol, mais du stilbène, du dibenzyle, du toluène et de l'acide benzoïque. Il est probable, cependant, qu'il s'est tout d'abord formé du phénylbenzylcarbinol qui s'est ensuite décomposé et que les carbures stilbène et dibenzyle formés sont des produits issus de réactions secondaires.

— Constitution chimique et propriétés biologiques du protoplasma du bacille de Koch. Note de MM. Jules Auclair et Louis Paris.

Les auteurs de cette note ont isolé un nouveau poison du protoplasma du bacille de Koch : la *bacillocaséine*.

— Tyrosinase et tyrosine racémique. Note de MM. Gabriel Bertrand et Rosenblatt.

La tyrosinase contenue dans l'extrait glycériné de *Russula Queletii* décompose complètement la tyrosine racémique et la transforme en mélanine. Cette action n'est pas due à la présence de deux oxydases énanthiomorphes ainsi que l'expérience le démontre. On ne peut donc invoquer ici des conditions stéréochimiques ou de symétrie et d'asymétrie. L'action de la diastase résulte de causes différentes de celles indiquées jusqu'à ce jour.

— Le genre *Seuratia* et ses connexions avec les *Capnodium*. Note de M. Paul Vuillemin.

— Sur la respiration intramoléculaire des organes végétatifs aériens des plantes vasculaires. Note de M. G. Nicolas.

— Multiplication *in vitro* du *Triponema pallidum* Schaudinn. Note de M. C. Lebailly.

— M. Ducretet adresse une réclamation relative à la Note de MM. Louis Clerc et Adolphe Minet : « Sur un nouveau four électrique à arc applicable aux recherches de laboratoire.

Séance du 17 février. — Sur les propriétés de l'amidon pur. Note de M. L. Maquenne.

M. Maquenne rappelle que l'amidon soluble donnant des solutions parfaites indiquées par M. Frouard dans une note précédente a déjà été décrit par lui en collaboration avec M. Roux. Cet amidon n'est autre que l'amylose qui rétrograde en donnant des grains. On doit donc considérer l'empois d'amidon comme constitué par une solution parfaite d'amylose épaissie par l'amylopectine. C'est la conclusion à laquelle M. Maquenne et Roux étaient arrivés.

— Solutions isotoniques et solutions isosmotiques. Note de M. Yves Delage.

— M. Laveran fait hommage à l'Académie du premier fascicule du *Bulletin de la Société de Pathologie exotique*.

Liste des candidats présentés pour remplacer, au Collège de France, M. Le Chatelier démissionnaire.

1re ligne, M. Matignon, 47 voix. — 2e ligne, M. Job, 45 voix.

Liste des candidats présentés pour la chaire de Biologie générale créée au Collège de France.

1re ligne, M. Gley, 42 suffrages. — 2e ligne, M. Moussu, 41 suffrages.

M. Matignon et M. Gley ont été nommés professeurs au Collège de France.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, les ouvrages suivants :

« De la forme des chiffres usuels », par M. Georges Dumesnil.

« Peine de mort et criminalité », par M. A. Lacassagne.

— Sur la visibilité de l'anneau de Saturne du côté non éclairé par le soleil et sa réapparition en janvier 1908. Note de M. Amann.

— Sur la relation entre les ondes volantes et la scintillation. Note de M. Cl. Rozet.

— Sur un théorème de la théorie des équations intégrales. Note de M. E. Goursat.

— Sur l'électrolyse des solutions d'acide chlorhydrique pur. Note de M. E. Doumer.

Il résulte de cette note que, dans l'électrolyse des solutions d'acide chlorhydrique, une partie du courant qui n'est nullement négligeable sert à électrolyser l'eau de la dissolution et qu'il faut tenir compte de ce phénomène, soit dans la détermination des facteurs du transport des ions H et Cl, soit dans la mesure de la conductibilité de ces dissolutions et peut-être aussi dans la mesure de leur acidité.

— Sur le lithium dans les minerais radioactifs. Note de Mlle Gleditsch.

La présence du cuivre et du lithium dans les minerais radioactifs semble infirmer la théorie de Ramsay, ou tout au moins ne la confirme pas ; mais elle prouve toutefois qu'il n'existe aucun rapport entre le cuivre et le radium dans les minerais radioactifs.

— Sur un nouveau procédé de dosage du soufre dans les matières organiques. Note de M. Isidore Bay.

On brûle la matière organique dans un tube baïonnette semblable à ceux qui servent en analyse élémentaire, en présence de carbonate de soude sec et de magnésie calcinée, et la combustion est achevée comme à l'ordinaire dans un courant d'oxygène. Le soufre est transformé en sulfate. Pour plus de sûreté on adapte au tube à combustion un tube de Liebig contenant de la soude bromée pour retenir les traces de composés sulfurés qui auraient pu échapper.

— Séparation du chlorure et de l'iodure d'argent. Note de M. Baubigny.

Cette séparation repose sur la solubilité du chlorure d'argent dans une solution bouillante de sesquicarbonate d'ammoniaque à 10 °/0 qui laisse l'iodure insoluble et ne dissout que des traces de bromure d'argent. 2° Le résidu est traité par de l'ammoniaque à 5 °/0 qui enlève le bromure sans dissoudre notablement d'iodure. Cette méthode est celle de Hager pour séparer les trois dérivés halogénés de l'argent. Lorsqu'il n'y a que de l'iodure et du chlorure, on fait digérer leur mélange au bain-marie, à la température de 70-80° C. dans une solution de carbonate d'ammoniaque commercial renfermant 100 grammes par litre de ce sel et 20 centimètres cubes d'ammoniaque à 20 °/0. Le chlorure se dissout et l'iodure reste insoluble.

— Méthode d'analyse complète des matières végétales. Note de M. J. Albahary.

M. Albahary traite la plante fraîche par de l'alcool à 95°. C'est la méthode indiquée par M. Bourquelot ; il opère d'abord à froid et enfin à chaud, et puis tout à fait en dernier lieu par l'alcool éthéré. Il distille les liqueurs alcooliques, recueille le liquide distillé pour y doser les acides volatils qui ont pu être entraînés ; le résidu est traité par l'alcool à 98° jusqu'à dessiccation complète. Cet extrait est traité par l'éther de pétrole qui dissout les graisses et les matières colorantes, puis on traite par l'éther.

La partie insoluble dans l'alcool est soumise pendant deux jours à l'action de l'alcool acide (200 centimètres cubes d'alcoof à 95°, contenant 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré). L'extrait que l'on obtient est traité par l'éther, puis par l'eau. Dans la liqueur éthérée on dose les acides organiques, dans le liquide aqueux les sucres, les acides minéraux, l'azote, etc. : on calcine une partie pour avoir les cendres de la partie soluble. Enfin, dans le résidu insoluble dans l'alcool acide, on dose l'azote des albuminoïdes, l'amidon, l'aniline, les hydrates de carbone, etc.

— Sur l'hydrolyse du perchlorure de fer. Effet de la valence des ions négatifs. Note de MM. G. Malfitano et L. Michel.

— Sur le déplacement réciproque des groupements hydrocarbonés dans la réaction de Friedel et Crafts. Note de M. H. Duval.

Dans la préparation du p-p-diacétyldiphénylméthane par l'action à froid du chlorure d'acétyle sur le diphénylméthane en solution sulfocarbonique en présence du chlorure d'aluminium, il se forme le carbure voulu, du p-monoacétyldiphénylméthane et une quantité importante d'acétophénone. Cette dernière ne peut provenir que du déplacement du groupe $C^6H^5 — CH^2$ par le groupe $CH^3 — CO$ sous l'influence du chlorure d'aluminium. Cette réaction ne semble pas avoir été encore signalée.

— Sur les propriétés réductrices des composés organométalliques. Note de M. Letellier.

Des phénomènes de réduction ont été souvent observés dans l'action des composés organométalliques sur les aldéhydes, les acétones, les éthers sels. Une réduction analogue a été remarquée dans l'action du bromure d'éthylmagnésium sur l'oxypivalate d'éthyle. Dans cette réaction, il se forme deux glycols, l'un prévu par la théorie :

$$CH^2OH — \underset{\displaystyle CH^3}{\overset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}} — C(OH)\left\langle\begin{array}{l} CH^2 — CH^3 \\ CH^2 — CH^3 \end{array}\right.$$

le second :

$$CH^2OH - \underset{CH^3}{\overset{CH^3}{C}} - CHOH - CH^2 - CH^3$$

qui n'a pu se former que par réduction de la cétone :

$$CH^3 - \underset{CH^3}{\overset{CH^3}{C}} - CO - CH^2 - CH^3$$

qui aurait dû prendre naissance. Le froid semble favoriser la réduction ainsi dans un mélange de glace et de sel.

— Production simultanée des diméthylanthracènes 1 : 6 et 2 : 7 dans l'action de CH^2Cl^2, de $CHCl^3$ ou de $C^2H^2Br^4$ sur le toluène en présence de $AlCl^3$. Note de M. James Lavaux.

Dans une note récente, l'auteur a montré que l'on peut reconnaître, dans 7 des 15 composés décrits jusqu'ici comme diméthylanthracènes, un même produit qui est non pas un corps unique mais un mélange des deux isomères 1 : 6 et 2 : 7. Pour expliquer la formation privilégiée de ces deux hydrocarbures, il admet qu'il se forme dans une première phase du ditolylméthane ; il y a production de plusieurs isomères, mais seuls les dérivés para-para et surtout méta-méta prennent naissance en quantité avec une trace de dérivé para-méta trop faible pour que l'on en tienne compte. Ce ditolylméthane donne du dihydrure de diméthylanthracène par fixation d'un groupe CH^2 qui se fixe en ortho, ce dernier perd H^2 en réagissant sur une portion de CH^2Cl^2, quand on emploie ce dérivé chloré, et produit du diméthylanthracène. En examinant tous les cas possibles, on voit que l'o-o-ditolylméthane pourrait donner le diméthylanthracène 1 : 8, le para-para fournira le 2 : 7, et le méta-méta, soit seul, soit mélangé de ses deux isomères, pourra produire les carbures 1 : 8, 2 : 7 et 1 : 6. Quand on fait réagir $CHCl^3$ et $C^2H^2Br^2$, on peut expliquer la formation des deux diméthylanthracènes par le même mécanisme.

— Sur l'essence de *Tetranthera polyantha* citrata Nées. Note de MM. Eug. Charabot et G. Laloue.

L'essence d'écorce de cet arbre de la famille des Laurinées contient du citral 6 %, du cinéol, 21,2 %, un principe alcoolique (géraniol ?), 31,3 %. L'essence de fruit renferme : citral 61 %, un alcool (géraniol ?) 19,4 %, des éthers 2 %.

— Sur la présence supposée de diamants microscopiques dans un fond marin et dans un échantillon de terre végétale. Note de M. J. Thoulet.

— Contribution à l'étude des roches alcalines du centre africain. Note de MM. Gentil et Freydenberg.

— Nouvelles observations sur l'anatomie et les affinités des Malpighiacées de Madagascar. Note de MM. Marcel Dubard et Paul Dop.

— Sur la formation de la notocorte chez les larves modèles des Tuniciers. Note de M. Louis Roule.

— Mécanisme des variations de la taille et de quelques déviations pathologiques expliquées par les insertions véritables du grand ligament antérieur. Note de M. R. Robinson.

— Sur l'épreuve statistique de la loi de Mendel. Note de M. Angel Gallardo.

— Sur la reproduction et les variations du développement dans la *Glossina palpalis Desv.* Note de M. E. Roubaud.

D'après cette note, la chaleur paraît plus néfaste aux pupes que le froid, elles ne s'accommodent que d'une température de 25°, qui est celle du sol humide normal ; et c'est pour cela que la mouche se tient exclusivement sous les fourrés épais du bord des cours d'eau. Dès lors que pour détruire les pupes il suffit de débroussailler les gites à glossines et d'incendier les herbes et les lianes basses.

— Sur la fixation du zinc par le sterigmatocystis nigra. Note de M. J. Javillier.

— L'action purgative de la phénolphtaléine et de la disodoquinone phénolphtaléinique. Note de M. C. Fleig.

— Sur la fréquence des ulcérations intestinales dans le cours de la grippe. Note de M. Gabriel Arthaud.

— Contribution à l'étude du rayonnement calorifique du soleil. Note de MM. Millochau et C. Féry.

— De la prédominance de la Sarine sur la rive droite. Note de MM. Jean Brunhed et Césan Calciati.

— M. Baillaud est présenté, en première ligne, pour la place devenue vacante dans la section d'astronomie, par suite du décès de M. Lœwy ; en seconde ligne viennent, par ordre alphabétique, MM. Andoyer, Maurice Hamy et Pierre Puiseux.

Séance du 24 février. — M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie que le tome CXLIV (janvier-juin 1907) des *Comptes rendus* est en distribution au secrétariat.

— M. A. Calmette fait hommage du tome III de son ouvrage intitulé : *Recherches sur l'épuration biologique et chimique des eaux d'égout effectuées à l'institut Pasteur de Lille et à la station expérimentale de la Madeleine.*

— M. Baillaud est nommé Membre de la section d'Astronomie en remplacement de M. Lœwy décédé, par 43 suffrages ; M. Pierre Puiseux ayant obtenu 9 voix et M. Maurice Hamy 2. On se rappelle que M. Baillaud avait été présenté, en seconde ligne, pour la place de directeur de l'observatoire de Paris. Le ministre ayant passé outre, l'Académie le présente, cette fois, en première ligne, pour l'Institut à la ratification du Président de la République. Si le ministre avait suivi l'Académie des Sciences, M. Baillaud

maintenu à Toulouse ne serait aujourd'hui ni directeur de l'Observatoire de Paris, ni membre de l'Institut, ce qui prouve que le ministre ne devrait jamais tenir compte de ces présentations de moutons de Panurge.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance les ouvrages suivants :

1° *Notice sur la vie et les travaux de Marcel Bertrand*, par W. Kilian et J. Révil.

2° *Electrométallurgie, voie humide et voie sèche. Phénomènes électrothermiques*, par Ad. Minet.

— Résultats des mesures des diamètres de Mercure durant son passage du 14 novembre 1907. Note de M. Robert Jonckheere.

— Observations du soleil faites à l'observatoire de Lyon pendant le quatrième trimestre 1907. Note de M. J. Guillaume.

— Recherches sur la dispersion de la lumière dans l'espace céleste. Note de M. Charles Nordmann.

— Sur les congruences des courbes planes. Note de M. P. Popovici.

— Remarques sur une communication de M. Eugenio-Elia Levi, par M. Holmgren.

— Sur les singularités des équations différentielles du premier ordre. Note de M. Georges Remoundos.

— Images à aspect changeant par l'écran de projections à réseaux lignés. Note de M. E. Estanave.

— Influence de la lumière solaire sur le dégagement et sur l'orientation des molécules gazeuses en dissolution dans l'eau de mer. Note de M. Raphaël Dubois.

Si on met dans des tubes des solutions différemment colorées plongées dans l'eau de mer et qu'on les expose au Soleil de 45 minutes à 1 heure, on observe qu'il se dépose des huiles gazeuses sur la paroi externe des tubes, les solutions colorées en vert donnent lieu à une production plus abondante de bulles que les autres. Ce phénomène semblerait dû, d'après l'auteur, à l'absorption élective des rayons calorifiques et non à un phénomène d'absorption.

— Sur les courbes de radioactivité induite, obtenue par MM. Sarazin et Tommasina. Note de M. Danne.

— Fonctionnement du détecteur électrolytique ; influence de la température. Note de M. Henri Abraham.

— Sur les poids atomiques de l'azote, de l'oxygène et du carbone. Note de M. A. Leduc.

Le comité international vient d'abaisser le poids atomique de l'azote à 14,01 pour O = 16 au lieu de 14,044 admis antérieurement par Stas. Or, si l'on admet pour le carbone 12 004, il faut attribuer au poids atomique de l'azote la valeur 14 005. Mais on a rejeté ce nombre, indiqué en 1897, par M. Leduc, parce qu'il avait été obtenu par les méthodes purement physiques. C'est en se basant sur les valeurs trouvées par M. Guye, au moyen de méthodes chimiques moins précises, que la Commission s'est décidée à apporter au nombre de Stas les 7/8e de la correction proposée. Or, du chiffre adopté découle pour le poids atomique du carbone une valeur comprise entre 12,011 et 12,16 au lieu de 12,004 admis par M. Leduc, d'après Stas et Van der Platt. Or, cet écart est-il compatible avec la précision de détermination de ces deux savants. Dans le cas de l'affirmative, il faudrait attribuer au carbone le nombre entier 12,000 d'où il résulterait pour le poids atomique de l'azote les valeurs 14,002 et 14,004 dont l'excès sur le nombre entier 14 est trop faible pour qu'on puisse affirmer son existence. M. Leduc ne se range pas à cet avis.

— Sur l'oxybromure de phosphore. Note de M. E. Berger.

On peut préparer avantageusement l'oxybromure de phosphore par l'action de l'anhydride phosphorique sur le pentabromure. Ce composé est en cristaux incolores fusibles à 55-56° ; bouillant à 189°5 sous 774 millimètres. Densité de vapeur dans le benzoate d'amyle (223°) a été trouvée normale 10,11, calculée 9,94.

— Sur les causes essentiellement chimiques de la transformation allotropique du phosphore blanc dissous dans l'essence de térébenthine. Note de M. Colson.

Ce cas si simple de transformation irréversible ne se rattache pas à la mécanique du frottement, comme on pourrait le croire à première vue ; mais il relève du phénomène chimiqne à cycle fermé où la qualité du solvant domine l'effet, pourtant si actif, de la température.

— Sur une modification isomérique de l'acide hypovanadique hydraté. Note de M. Gustave Gain.

L'acide hypovanadique hydraté possède une belle couleur rose lie de vin ($V^2O^4 2H^2O$). Au bout de quelques jours conservé à l'abri de l'humidité de l'air, il perd sa belle couleur rose pour devenir vert olive. Les expériences et les déterminations effectuées pour étudier les causes de cette transformation ont démontré que celle-ci était due à ce que l'hydrate, sous sa forme verte, n'était autre qu'une modification isomérique de l'hydrate sous sa forme rose.

— Sur le lutécium et le néoytterbium. Note de M. G. Urbain.

L'ytterbium de Marignac est un mélange de deux éléments, ainsi que l'a démontré M. Urbain. L'élément de poids atomique, voisin de 174, a été dénommé par lui lutécium, et le second, à poids atomique plus faible, néoytterbium. Pour arriver à cette séparation, il n'a pas fallu moins de 1 500 cristallisations, dit M. Urbain. Ce travail extrêmement laborieux entrepris, en 1904, a été complété par une série de déterminations spectroscopiques et de poids atomiques.

Le lutécium a été isolé par des précipitations fractionnées d'une solution de sulfate d'ytterbium au moyen de la soude étendue. Ces fractionnements ont permis de séparer deux séries de bases (tête du fractionnement), bases les plus faibles, poids atomique 173,82, queues du fractionnement, bases les plus fortes, poids atomique 171,70. On voit que l'oxyde de lutécium est une base plus faible que la néoytterbine ; en outre, la néoytterbine est plus magnétique que la lutécine.

M. Auer von Welsbach a publié, 44 jours après la communication de M. Urbain, à l'Académie des sciences de Paris, une courte note à l'Académie de Vienne, sans faire allusion aux recherches de M. Urbain. Il considère que l'ytterbium est constitué par un mélange de deux éléments auxquels il donne les noms barbares d'Aldebarancium (sans doute en l'honneur de l'étoile Aldebaran du Taureau)

et de Cassiopeïum (de la constellation Cassiopée évidemment). Mais il ne caractérise les deux nouveaux corps que par leurs poids atomiques et il se borne à dire qu'il y a des différences de spectres qu'il ne donne pas.

— Action de l'acide sulfosalicylique sur le borax. Note de M L. Barthe.

Le produit obtenu par M. Barthe sur l'action d'une solution de 1 molécule de borax dans l'eau et de 4 molécules d'acide sulfosalicylique en solution alcoolique, serait une oxydiborodisulfone salicylate de soude possédant quatre acidités, deux pour l'acide borique et deux pour l'acide sulfonique, et serait représenté par la formule :

$$O \begin{cases} Bo \begin{cases} OH \\ OC^6H^3 \begin{cases} SO^3H \\ COONa \end{cases} \end{cases} \\ Bo \begin{cases} OH \\ OC^6H^3 \begin{cases} COONa \\ SO^3H \end{cases} \end{cases} \end{cases}$$

— Action de l'acide hypoiodeux naissant (iode et carbonate de sodium) sur quelques acides de formule générale $R - CH = CH - CH^2 - CO^2H$ (R étant C^6H^5 plus ou moins substitué). Note de M. J. Bougault.

L'acide phénylisocrotonique et ses dérivés substitués dans le noyau, traités par l'iode en présence d'un très grand excès de carbonate de sodium, ont leur chaîne latérale $R - CH = CH - CH^2.COOH$ transformée en $R.CO - CH = CH - CO^2H$.

— Sur le sérum antiamylasique. Note de MM. Gessard et Wolf.

— Sur l'action de l'amylose du suc pancréatique et son activation par le suc gastrique. Note de M. H. Bierry.

— Sur l'existence des produits de dégénérescences cellulaires rappelant les corps de Negri. Note de M. Y. Manouelian.

— Sur la mesure de l'ondée ventriculaire chez l'homme. Note de M. Gabriel Arthaud.

— Fixation, multiplication, culture d'attente des trypanosomes pathogènes dans la trompe des mouches tsé-tsé. Note de M. E Roubaud.

— Le genre *Doliocystis* Léger. Note de M. Brasil.

— Recherches stratigraphiques sur le Maroc Oriental. Note de M. Louis Gentil.

— Terrains primitifs du Morvan et de la Loire. Note de M. Albert Michel Lévy.

— Sur l'extension des dépressions oligocènes dans une partie du massif central et sur leur rôle au point de vue hydrologique. Note de M. Ph. Glangeaud.

— Nouvelles recherches des gaz rares des eaux thermales de quelques sources. Note de MM. Moureu et Biquart.

La source du Lymbe de Bourbon-Lancy fournirait 10 074 litres d'hélium par an. Celle de Maizières (Côte-d'Or), beaucoup plus riche mais de débit trente fois moindre, en donnerait 974 litres. La source de Bourbon-Lancy débite 547 500 litres de gaz par an dont 16 644 de gaz rares. Le débit journalier est de 1 500 litres fournissant 27,60 l. de gaz hélium ; étant donnée la faible solubilité de tous ces gaz dans l'eau on est étonné de voir un débit pareil de gaz.

— M. Dalanoy adresse une note intitulée : « Lampe mixte, à deux températures, à vapeurs de mercure et oxydes des terres rares ».

— M. d'Astek et Pierre Gili adressent une note intitulée : « Une nouvelle espèce de nitrificateur ».

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 8 janvier 1908.

Correction au procès-verbal du 4 décembre 1907, page 2, ligne 12, il faut lire : donne des nuances *moins* foncées.

1. *Priorité des découvertes. Point de vue du comité.* — Le secrétaire entretient le comité de la nécessité, souvent éprouvée, d'une règle dans l'attribution des priorités.

M. Félix Weber est d'avis que les livres de fabrication et les déclarations de tiers doivent faire foi du moment où les tribunaux admettent ce genre de témoignages.

Le secrétaire fait observer qu'une réclamation de priorité peut avoir pour base :

1° Un pli cacheté ou une publication sous forme d'article de journal ou de travail original antérieurs ;

2° La production de cahiers de fabrication ou bien des déclarations provenant d'intéressés ou de tiers.

Le deuxième cas peut être admis par les tribunaux que possèdent, pour s'éclairer, des moyens d'investigation tels que : enquêtes judiciaires, comparutions de témoins, imposition de serment.

Rien de pareil n'est au pouvoir du comité de chimie qui se trouve complètement désarmé. Il ne saurait donc assumer la responsabilité de déclarations qu'il n'est pas en mesure de contrôler.

En conséquence, le comité, à la presqu'unanimité des membres présents, considère qu'en matière de priorité il ne peut tenir compte que des plis cachetés et des publications ; qu'en la responsabilité des déclarations de tiers ou d'intéressés, quelle que puisse être l'évidence de leur sincérité et des preuves apportées doit leur être laissée.

2. *Réserve blanche sous bleu et violet alizarine vapeur ; action favorable d'une préparation des tissus en chlorate de potasse avant l'impression, pour améliorer le blanc.* Pli cacheté Léon Bloch, n° 975, du 3 juillet 1896. Rapport de M. Henri Grosheintz. — L'ouverture du pli cacheté de M. Léon Bloch a donné lieu à une réclamation de priorité de M. Pokorny en faveur de M. Schmidlin, qui aurait appliqué à la fabrication des violets le plaquage en chlorate de potasse vers 1883.

Le rapporteur fait observer que le plaquage en chlorate de potasse a été établi par M. Bloch dans le but d'améliorer le blanc dans l'article réserve sous violet et bleu d'alizarine. Cette préparation a eu l'heureux effet de virer à un violet rougeâtre très goûté par la clientèle, la nuance normale du violet d'alizarine.

L'auteur a donc obtenu deux effets :

1° Un blanc plus pur.

2° Une nuance particulière du violet.

La réclamation de M. Pokorny ne porte que sur ce dernier point, c'est-à-dire sur une partie de l'application de M. Bloch.

M. Henri Grosheintz, n'ayant trouvé dans la littérature chimique aucune antériorité au procédé de M. Bloch, demande au comité l'impression du pli cacheté et de son rapport, suivi des lettres de MM. Pokorny, Pick, Kœbelen et Schmidlin, dont le but est d'établir la priorité de ce dernier dans l'application des violets d'alizarine sur tissu mordancé au chlorate, application faite dès l'année 1885. D'autre part, M. Bloch a communiqué au comité une lettre de son successeur à Guntramsdorf, M. Zeidler, qui déclare que le procédé en question, d'après ses souvenirs et d'après les recherches qu'il a faites dans les cahiers de fabrication de la maison, aurait été établi, en 1892, par M. Bloch.

3. *Mordants d'alumine, de fer et de chrome. Effet de leur déshydratation par un chauffage dans l'eau sous pression.* — M. Félix Binder soumet au comité un travail d'où il résulte que ces mordants, soumis à l'action de l'eau à 5 atmosphères de pression, à la température de 152°, pendant une durée variable d'un quart-d'heure à une heure, ne sont plus susceptibles d'attirer les matières colorantes en teinture. L'impression de cette note est votée.

4. *Enlevage au chlorate-prussiate additionné de diazo-para ou méta nitroorthoanisidine ou d'autres diazo, sur indigo ou autres colorants.* — Pli cacheté n° 1781 du 11 novembre 1907. — MM. Edm. Bourcart et Alph. Brand ont constaté qu'on peut incorporer ces diazo à une couleur enlevage chlorate-prussiate à condition que cette dernière ait séjourné quelque temps ou qu'elle ait été chauffée à 60° environ. Une couleur fraîche décomposerait instantanément des diazo. Ce fait permet de ronger un certain nombre de matières colorantes avec production d'un enlevage rouge de p.-nitro o.-anisidine, après passage en naphtolate de soude. On peut remplacer ce diazo par d'autres.

L'examen de ce pli est renvoyé à M. Battegay ainsi qu'un travail plus complet adressé par M. Edm. Bourcart à la Société industrielle sur le même sujet.

5. *Réserves et conversions colorées sous couleurs diazoïques.* Pli cacheté Pluzanski, n° 919, du 19 octobre 1896. — M. Oscar Alliston donne lecture de son rapport sur le pli cacheté de M. Pluzanski dont il demande l'impression suivie de son rapport. — Adopté.

6. A l'unanimité, le comité demande à la Société industrielle de nommer M. Joseph Dépierre membre correspondant avec Bulletin.

7. *Conversions.* — Pli cacheté Pokorny, n° 1603, du 14 février 1906. Rapport de M. Lau. — Conformément aux conclusions du rapporteur, le comité vote l'impression du pli et du rapport.

8. *Die Technologie der Appretur* par A. Ganswindt ; rapport de M. Feer. — M. Feer présente un rapport très détaillé sur cet ouvrage, et dont nous extrayons les principaux passages :

« Cet ouvrage remarquable traite de l'apprêt et des traitements auxiliaires des filés, et des tissus soie, « laine, lin, coton et mixtes. Il est divisé en deux parties, partie mécanique et partie chimique, division « qui nous paraît discutable.

« L'auteur aborde premièrement la question du traitement des différents filés, puis de l'apprêt « des tissus laine en insistant sur le foulonnage et la presse chaude, passe ensuite au finissage des « principaux tissus de laine et enfin à l'apprêt des tissus mixtes avec le crabbing. Au chapitre des tissus « de coton, nous trouvons le flambage sur plaque et au gaz, mais regrettons l'omission de la machine « F. Binder, puis les différentes chaudières à préparer les apprêts, et les traitements des apprêts prin- « cipaux. La partie suivante : machines à appliquer l'apprêt sur le tissu et à sécher, est incomplète, les « machines allemandes étant seules représentées ; de plus, quoi qu'en pense l'auteur, le séchage à l'éten- « dage est encore employé pour les blancs.

« Dans son chapitre très complet sur les calandres, l'auteur affirme que la Mangle n'est employée que « dans l'industrie du lin ; l'usage s'en étend pourtant aux articles coton imitant le lin, qui ne sauraient « s'en passer. — Les dernières cent pages traitent de la partie chimique : charge de la soie, chlorage « de la laine, mercerisage du coton. Ici aussi une omission nous paraît regrettable, celle de la machine « Kleinewefers, la plus ingénieuse de toutes les machines à merceriser. Le livre se termine par une col- « lection d'apprêts usuels et spéciaux : imperméable, ininflammable, cuir artificiel, etc.

« L'auteur de ce livre très complet et documenté est professeur à l'Ecole polytechnique d'Aix-la-Cha- « pelle ; son nom, très connu en Allemagne, est celui d'un véritable savant, qui ne craint pas de rompre « avec la tradition pour rejeter tout un bagage de vieilles recettes ; son livre si instructif trouvera sa « place dans toutes les bibliothèques de fabriques ou d'écoles. »

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

CINQUANTE-DEUXIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXII[e] — I[re] PARTIE

Livraison 797 MAI Année 1908

ÉTUDES SUR L'ANALYSE DES GAZ

A PROPOS DU TRAITÉ PRATIQUE DE L'ANALYSE DES GAZ DE M. BERTHELOT

Par **M. Georges De Voldere.**

Par ces quelques lignes, nous voulons émettre notre opinion sur l'ouvrage par lequel M. Berthelot a fini la longue série de ses travaux. Nous voulons montrer que ce travail renferme de nombreuses erreurs, qu'il lui manque un plan général méthodique, de l'ordre, de la clarté, une étude approfondie ; que ce livre n'a pas atteint le but auquel on s'attendait, c'est-à-dire un traité pratique, donnant les méthodes générales et spéciales d'analyse et permettant à quiconque d'entamer une analyse d'un mélange de gaz dont les constituants sont plus ou moins inconnus. Seule, la dernière partie (chap. II, livre V, pages 417), contient, à première vue, quelques nouveautés. Mais, nous démontrerons plus loin, qu'elles sont, hélas, basées pour la plupart sur *des principes faux*. En réalité, on n'y trouve qu'une description des propriétés *individuelles* des gaz, description qui comprend environ 400 pages sur 462 que comporte le travail complet ; ce livre est un aide-mémoire et de temps à autre, un manuel d'exercices plutôt qu'un *traité*. Pour un débutant dans l'analyse gazométrique, l'impression qu'il doit avoir après l'étude de ce traité doit être pénible : placé devant un appareil moderne de Hempel par exemple, et un réservoir contenant un gaz inconnu, il aura beau relire ce livre, il ne saura par où commencer.

L'ouvrage est divisé en cinq livres :

Livre premier. — *Récolte des gaz ;*
Livre deuxième. — *Méthodes d'analyse qualitative ;*
Livre troisième. — *Méthodes générales de l'analyse quantitative des gaz* ;
Livre quatrième. — *Monographies ;*
Livre cinquième. — *Reconnaissance et dosage des gaz isolés et des mélanges les plus importants susceptibles de se présenter au cours des études chimiques.*

Nous tâcherons de suivre le même ordre, mais par suite de la confusion qui règne dans ces divisions, nous serons amenés à faire souvent des répétitions ; le lecteur voudra bien nous en excuser.

Les quatre premiers livres, n'ayant guère une importance capitale, nous n'en ferons qu'une critique fort brève.

Si le travail de Berthelot n'était pas *exclusivement* consacré à la gazométrie, le *livre premier* pourrait paraître satisfaisant. La façon de récolter des gaz diffère tellement dans presque tous les cas, qu'il serait assez difficile de la résumer dans un livre *général* sans prendre une extension que ne mérite pas son importance.

C'est une question de bon sens ; pour prendre un même gaz dans des mêmes conditions, plusieurs opérateurs s'y prendront différemment et avec un égal succès.

Berthelot décrit des appareils qui lui sont familiers, et on ne peut lui en vouloir s'il ne décrit pas des dispositifs plus récents, qui ne diffèrent souvent que par la forme et par un maniement plus ou moins facile, mais qui n'influent en rien sur l'échantillon. Toutefois en lisant la préface, on a le pressentiment de trouver dans la suite un historique complet, un traité proprement dit.

Le livre premier donne une appréciation contraire : on y trouve quelques renseignements longuement détaillés, d'autres vagues et peu précis malgré leur grande utilité et leur importance.

Notamment pour ce qui concerne l'Industrie (p. 21), d'aucuns seraient bien embarrassés pour prélever un échantillon de gaz dans un carneau de chaudière ; pour ce faire, l'opérateur devra fatalement s'entourer d'autres renseignements et dès lors, le sens *pratique* du livre n'est plus.

Par contre, l'on trouve décrite dans tous ses détails, la pipette à gaz de Doyère, modifiée par Berthelot ; l'auteur y consacre trois pages (de 76 à 80). Certes, elle est intéressante, mais actuellement on ne la rencontre plus que dans les laboratoires où l'on ne s'occupe que de recherches scientifiques d'une très haute précision. Mais, ceci est un fait prépondérant dans tout l'ouvrage : Berthelot exalte ses propres recherches, glisse sur celles d'autrui autant que faire se peut.

Nous le savons tous, Berthelot a été, vers la fin de sa carrière l'objet de critiques acerbes, d'insinuations quelquefois méchantes, le tout à tort ou à raison ; son esprit s'en est aigri, il veut venger lui-même sa mémoire. « Les méthodes gazométriques », dit-il (Préface, p. VIII) « qui y « sont exposées, les procédés, les tours de main, les instruments de mesure et les appareils des- « tinés à les mettre en œuvre, instruments et appareils dont un grand nombre ont été imaginés « ou modifiés dans mon laboratoire, étaient exposés chaque année, depuis 1858 et même avant, « dans mes cours publics au Collège de France et à l'Ecole de Pharmacie. Beaucoup sont entrés « à mesure, souvent sous forme anonyme, dans la pratique courante des laboratoires.

« J'avais depuis longtemps, l'intention d'en faire l'objet d'un ouvrage spécial. Déjà en 1884, « dans un volume publié dans l'Encyclopédie chimique de l'éditeur Dunod, l'un des préparateurs « les plus distingués de mon cours au Collège de France, M. Ogier, en avait consigné un grand « nombre, d'après les notes recueillies pendant qu'il exécutait la préparation, et souvent d'après « les indications détaillées que j'avais dictées à cette occasion. C'est ce qu'il a pris soin d'ailleurs « de déclarer aux *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCIX, p. 1111, du 22 dé- « cembre **1884**, dans les termes suivants :

« C'est pour moi un devoir de déclarer, à cette occasion, que c'est à mon long séjour dans « votre laboratoire, aux nombreux travaux que j'y ai effectués sous votre direction, que je dois « les quelques connaissances que je puis avoir sur l'analyse des gaz. Les méthodes, les appareils, « les tableaux d'analyse, les procédés spéciaux et les tours de main exposés dans la première « moitié de mon ouvrage sont, pour la plupart, empruntés soit à vos mémoires, soit aux leçons « que vous professez au Collège de France ».

« Si j'ai cru nécessaire de reproduire cette déclaration, c'est afin d'éviter toute méprise sur « l'historique de ces méthodes nouvelles, attribuées par quelques abréviateurs aux auteurs « d'ouvrages composés en réalité d'après mes propres indications. Le livre actuel est, d'ailleurs, « beaucoup plus complet et plus étendu, au triple point de vue des procédés, de la figure des « appareils et du détail des applications ».

Berthelot n'a pas voulu faire un *traité*, il n'a eu pour but que de rassembler toutes ses notes, *pour éviter toute méprise sur l'historique de ces méthodes nouvelles*. Si ces méthodes sont à lui, il a eu raison de se défendre contre les plagiaires.

Mais le titre du livre est présomptueux et non applicable au but que l'auteur a *réellement* poursuivi. Si le titre de l'ouvrage avait été par exemple : « *Mes recherches sur la gazométrie* » la critique que nous venons de faire eût été mal fondée.

A notre avis, le *livre second* est le seul qui ait quelques mérites, quoique relatifs, car, tout ce que l'on y rencontre se trouve nécessairement dans un traité de Chimie générale. Cela n'empêche que ce livre éminemment intéressant et utile doit trouver sa place dans un traité de gazométrie. Mais la manière dont Berthelot a intitulé ce livre, laisse également à désirer : « *Les méthodes d'analyse qualitative* ». On n'y rencontre aucune *méthode*, ce n'est qu'une énumération de faits, lesquels,si on le veut, constituent des essais spéciaux d'analyse qualitative pour un gaz *déterminé*, mais on ne saurait y découvrir une méthode pour l'analyse qualitative d'un *mélange* de gaz inconnus. Ce livre expose les « *propriétés physiques et chimiques des gaz ; actions de certains réactifs sur les gaz* ».

C'est à la suite de ce livre que devrait se placer, nous semble-t-il, le *livre quatrième* dans lequel se trouvent réunies les monographies de tous les gaz. Ce dernier est un résumé du livre deuxième donné sous une autre forme. Nous ne disons pas qu'il fait double emploi, il est au contraire fort utile pour la pratique de l'analyse ; même, pour avoir un résultat pratique encore plus réel, il aurait fallu condenser tous ces caractères en un tableau synoptique.

Quant au *livre quatrième* : « *Méthodes générales de l'analyse quantitative des gaz* », nous devons faire une remarque analogue à celle que nous avons faite précédemment ; nous n'y voyons pas de méthodes générales, il n'y a que quelques procédés employés, notamment dans l'analyse quantitative : telles sont les mesures des volumes, des poids, ce qui entraîne à faire la description des vases gradués et de leur jaugeage, et des appareils tant scientifiques qu'industriels.

Mais dire que ces appareils ne servent qu'à l'analyse quantitative est une absurdité.

Ainsi, nous devons identifier le méthane, c'est-à-dire en faire l'analyse qualitative. Pour ce

faire, il nous faut brûler ce gaz, poser les équations eudiométriques, *mesurer* la contraction et le volume d'anhydride carbonique. Ces diverses opérations ne peuvent se faire qu'avec les moyens décrits dans ce livre troisième, uniquement consacré pourtant à l'analyse quantitative ; le vrai titre serait : *Mesures des gaz et description des appareils.*

Pour ce qui concerne les appareils industriels, nous ferons remarquer que Berthelot semble ignorer les nombreuses transformations qu'ont subies ces instruments. Ainsi l'auteur nous présente l'appareil d'Orsat d'après une description datant de 1875 (*Annales des Mines* [7], tome VII, **1875**) ; depuis, que de changements utiles et nécessaires, introduits par Lunge [1], Wencélius [2] et d'autres !

La description de l'appareil de Hempel dénote une grande négligence. « On adjoint, dit l'au-« teur (page 268) à la burette, des pipettes d'absorption... », et quelques lignes plus loin : « Pour introduire le réactif on serre le caoutchouc de base (le tube qui relie les deux burettes), « et l'on verse rapidement l'eau du tube B, qu'on remplace par le réactif. Il suffit ensuite d'éle-« ver le tube B pour faire passer le réactif en A ». Berthelot oublie donc non seulement de décrire même brièvement ces pipettes d'absorption qui font la partie la plus intéressante de l'ensemble du procédé de Hempel, mais même, il oublie de les utiliser pour l'analyse. Comment Berthelot s'y prendrait-il pour introduire en A de l'acide nitrique ou de l'acide sulfurique fumant ?

Un autre détail : « ... Le mesureur A, dit-il, fermé à sa partie supérieure par une pince de « Mohr et un caoutchouc ».

Or, la figure (109) montre un mesureur A fermé à sa partie supérieure par un robinet en verre !

Nous n'insisterons pas davantage sur ce dernier chapitre auquel l'auteur n'a pas donné l'importance voulue ; car, malgré que l'on connaisse les propriétés de chaque gaz, l'analyse ne donnera des résultats probants que si l'opérateur se rend compte des avantages et des désavantages de l'appareil auquel il s'est adressé ; nous admettons que la pratique est préférable à toute description, mais cela n'empêche qu'un *traité* digne de ce nom doit considérer tous les chapitres avec une égale importance.

Nous arrivons ainsi au *livre cinquième* qui constitue l'objet essentiel de notre critique, car il contient des méthodes réputées nouvelles, mais basées sur des principes faux. Et pour éviter de voir se perpétrer des erreurs dans l'enseignement, lequel se base avec raison sur les données des savants, il nous a semblé un devoir de rectifier certaines lois données par Berthelot.

Le livre cinquième a été divisé en trois chapitres (p. 385).

Chapitre I. — *Procédés qualitatifs* relatifs à un gaz isolé ;
Chapitre II. — *Procédés qualitatifs* relatifs à un mélange ;
Chapitre III. — *Méthodes quantitatives de dosage volumétrique*, soit par *absorption*, soit par *combustion*. Ces deux ordres de méthodes étant employés séparément ou simultanément.

Le chapitre premier trouve-t-il bien sa place dans ce traité ? Nous croyons que non. En effet, si l'on est à même de pouvoir prétendre, *a priori*, qu'il n'y a qu'un seul gaz en présence, il en résulte qu'il faut nécessairement connaître *a priori* la nature de ce gaz, dès lors, l'analyse en devient inutile.

A notre avis, il n'y a qu'un cas possible, et c'est celui où le chimiste sait pertinemment bien qu'il a préparé autrefois un seul gaz, mais par suite de négligence ou de détérioration de l'étiquette, la nature du gaz lui a échappé.

C'est un cas exceptionnel, qui ne rentre plus dans le cadre des recherches scientifiques et pratiques. Il suffira d'appliquer, une à une, les propriétés des gaz décrites dans les monographies.

Ce chapitre est un résumé d'une utilité nulle du livre précédent (Monographies), mais tel qu'il est présenté, il pourrait être la matière d'un petit manuel intitulé par exemple : « *Exercices de gazométrie à l'usage des débutants* » et qui aurait pour but et comme utilité unique d'initier les jeunes chimistes aux caractères des différents gaz, bien entendu, si le professeur a soin de leur présenter un seul gaz et de le leur dire préalablement.

Dans la pratique proprement dite, il n'y a donc pas lieu de considérer le cas d'un gaz isolé, mais toujours celui d'un mélange, car s'il faut vérifier la pureté d'un gaz, cela veut bien dire que l'on suppose que d'autres gaz y sont présents.

Il en résulte qu'il faut nécessairement faire une mesure et dès lors, l'analyse devient fatalement *quantitative*. Prenons un exemple : Supposons que nous ayons un gaz combustible du groupe C^nH^{2n+2}, ce que nous pouvons certifier par suite de l'inaction de tous les dissolvants, sauf l'alcool, et que les produits de combustion ne sont que l'eau et l'anhydride carbonique. Sup-

(1) Lunge. — *Chemiker Ztg.*, **1882**, 262.
(2) Wencélius. — *Méthodes d'analyse des laboratoires d'aciéries Thomas*, **1902**.

posons un instant qu'il n'y ait qu'un seul gaz. Pour l'identifier, suffira-t-il de le brûler? Non. Il faudra : 1° lire la contraction ; 2° absorber l'anhydride carbonique, et lire la nouvelle contraction ; enfin 3° poser les équations eudiométriques de ce gaz et constater si les résultats obtenus correspondent à ceux du gaz en question. Nous avons donc dû faire une analyse *quantitative* pour identifier la *qualité* ou la nature du gaz.

Cette opinion semble du reste être celle de Berthelot également. En effet, nous avons donné plus haut la division du livre Cinquième et nous y remarquons un chapitre consacré à l'analyse qualitative des mélanges gazeux. Mais voici qu'après l'exposé du chapitre premier que nous venons de critiquer, il ne reste plus pour finir le traité qu'un seul chapitre intitulé :

Chapitre II. — *Analyse des mélanges gazeux* (417). D'après ce qui précède, nous devions y rencontrer les méthodes de recherches *qualitatives* ; il n'en est rien.

« Cette analyse (analyse des mélanges gazeux), dit Berthelot, repose sur les propriétés indivi-« duelles des gaz, envisagés isolément. Pour que le problème soit pratiquement soluble, il con-« vient de le restreindre à l'analyse des mélanges les plus importants susceptibles de se présen-« ter dans les opérations ordinaires de la Science ou de l'Industrie. *J'envisagerai immédiatement « l'analyse quantitative* ».

Berthelot oublie tout-à-coup la subdivision qu'il vient de donner, et pour cause !

Passons à la première section (p. 418) : *mélanges étudiés par la méthode des absorbants et des dissolvants.* L'auteur décrit brièvement vingt-six exemples de mélanges gazeux analysables par absorption, et « Il paraît inutile, dit-il (p. 421), de multiplier ces exemples ; la marche gé-« nérale étant clairement définie pour les cas analogues ». Cela est vrai lorsqu'il s'agit d'une analyse d'un mélange de gaz *connus*, et dans ce cas un seul exemple eût été suffisant. En effet, il suffit dans ce cas de connaître les caractères de chaque gaz, et de faire suivre les absorbants dans l'ordre voulu. Mais, lorsqu'il s'agit d'un mélange de gaz inconnus, comment s'y prendra-t-on ? Commencera-t-on par la potasse caustique ?

Mais, précisément, les exemples donnés par Berthelot confondront notre chimiste : CO^2, H^2S, HCl, les vapeurs nitreuses sont tous solubles dans la potasse. A-t-il affaire à l'un de ces gaz ou à tous simultanément ? L'on pourrait objecter qu'il suffira également de combiner les caractères des gaz. Précisément, c'est cette combinaison qu'on est en droit de réclamer dans un traité, ce n'est pas au lecteur de la faire, les rôles seraient renversés. A ce compte-là, il n'est pas difficile d'être l'auteur d'un traité.

La séparation des métaux est aussi basée sur les propriétés individuelles, et cela n'empêche pas que tout traité d'analyse qui se respecte doit contenir une marche systématique.

Ce que Berthelot a fait inutilement pour un gaz isolé, il aurait dû le faire pour les mélanges. Un livre qui ne considère que des cas particuliers n'est plus qu'un livre d'exercices et non plus un traité.

Nous savons, il est vrai, que la gazométrie est une partie de l'analyse chimique encore incomplète, et il n'est pas possible de prétendre à l'analyse complète de certains mélanges faute d'absorbants appropriés connus en ce moment, c'est-à-dire qu'au point de vue théorique, il doit y avoir moyen de les séparer, car des gaz différents doivent nécessairement avoir *une* propriété différente, autrement ces gaz se confondraient ; une difficulté réside en ce que, dans la plupart des cas, les réactions spécifiques ne sont pas suffisamment nettes. Ainsi, nous savons que les gaz du groupe C^nH^{2n+2} présentent une différence dans leur degré de solubilité dans l'alcool suivant la valeur de n, mais cela ne suffit pas pour avoir une distinction nette entre les différents gaz de ce groupe comme nous le démontrerons encore plus loin.

Aussi dans le cas que l'auteur considère, c'est-à-dire les mélanges les plus importants, ou en d'autres mots les gaz qui se présentent le plus fréquemment dans l'analyse, il est possible d'établir une méthode générale, mais il n'en est pas moins vrai qu'il existera pourtant des cas où la séparation est difficile ou inutile, voire même impossible, et alors seulement des exemples spéciaux trouveront leur place.

Il en est ainsi dans l'analyse en général ; lorsqu'il s'agit, par exemple, d'une analyse courante d'un minerai de fer, on suit une méthode spéciale, laissant de côté le dosage de différents métaux (Cu, Cd, Bi, Au, Pt...) qui s'y trouvent pourtant, mais supposés à l'état de trace. Cela n'empêche pas que pour effectuer cette analyse spéciale, il faut suivre la méthode générale basée sur la marche systématique de la séparation des métaux.

De même, en gazométrie, il existe des analyses spéciales où l'on fait abstraction *à priori* de certains gaz que l'on suppose être absents ou exister en quantité très faible, mais, ici également, ces méthodes spéciales obéissent à une méthode générale.

La deuxième section s'occupe des *mélanges étudiés par la méthode de combustion.*

Dans le premier paragraphe, l'auteur expose le principe général de la méthode eudiométrique qui consiste à mélanger un volume connu A de gaz combustibles avec un excès d'oxygène. La combustion produit une contraction C, un volume d'acide carbonique D, B étant la quantité d'oxygène employé. Les valeurs A, B, C, D sont toutes en fonction du volume des gaz à analyser, de sorte que l'on a quatre équations.

Mais s'il s'agit de gaz hydrocarbonés seuls, on a une relation supplémentaire : $A + B = C + D$, ce qui fait que finalement on n'a plus que trois équations distinctes. Dans tout ce qui va suivre, Berthelot considère constamment *trois* équations, mais nous verrons bientôt qu'il n'en est pas toujours ainsi, et que, dans certains cas, il n'en reste plus que *deux*.

Dans les paragraphes suivants, l'auteur considère quelques gaz spéciaux.

Les gaz *oxycarbonés,* tels que l'éther méthylique $(CH^3)^2O$, l'oxyde d'éthylène C^2H^4O peuvent être confondus respectivement avec l'éthylène C^2H^4 et l'acétylène C^2H^2, puisqu'ils ne diffèrent entre eux que par les éléments de l'eau. Ces gaz rentrent également dans la série des gaz hydrocarbonés, mais, pour les identifier, il faudrait pouvoir faire le dosage de l'eau produite par la combustion, opération extrêmement délicate et pour ainsi dire abandonnée. Il faudra donc nécessairement recourir à la méthode des absorbants, ce que Berthelot a négligé de faire connaître.

Ensuite, nous voyons les gaz *azotocarbonés*, combustibles qui sont : l'ammoniaque AzH^3, la méthylamine $AzH^3(CH^3)$, le nitrite de méthyle $CH^3(AzO^2)$, l'acide cyanhydrique $CHAz$, et le cyanogène C^2Az^2. Le tableau des produits de combustion de ces gaz est presque complètement erroné. Mais à quoi bon cette tendance de rendre l'étude compliquée ? En effet, d'après l'auteur lui-même (voir les monographies), la méthylamine, le nitrite de méthyle, le cyanogène, ne donnent pas de réactions nettes par la combustion, dès lors, supprimons-les dans l'étude des méthodes pratiques !

Il ne reste donc plus que l'ammoniaque et l'acide cyanhydrique. Quoique l'on ne s'amusera pas à doser ces gaz par eudiométrie, il n'en faut pas moins les étudier à ce point de vue, afin d'être complet, et c'est ce que nous comptons faire, dans un travail spécial, à la place de Berthelot. Faisons observer, dès maintenant, que ces gaz ne répondent pas à la relation $A + B = C + D$, et qu'ils doivent faire partie d'un chapitre distinct. Il en est de même pour le *protoxyde d'azote* Az^2O.

Quant aux gaz hydrocarbonés combustibles renfermant du chlore, du soufre, de l'iode, du brome, du fluor, leur combustion donne des résultats inexacts, et il ne faut pas songer à les étudier de cette façon.

Enfin, Berthelot consacre un paragraphe spécial à la description de quelques exemples renfermant les gaz H^2, CO, O^2. Comme nous l'avons déjà dit précédemment, cette façon de présenter une méthode générale constitue une faute fort grave. Mais cela provient de ce que l'auteur n'a pas vu que ces gaz obéissent aux lois générales des gaz hydrocarbonés, comme nous le démontrerons plus loin.

De ce qui précède, il résulte que les méthodes eudiométriques ne s'appliquent guère, en pratique, qu'aux gaz suivants :

$$H^2,\ CO,\ O^2,\ CO^2,\ C^nH^{2n+2},\ C^nH^{2n},\ C^nH^{2n-2},\ C^nH^{2n-4},\ C^nH^{2n-6}.$$

Or, ces gaz forment précisément la base d'une nouvelle théorie générale que nous avons faite en collaboration avec l'ingénieur G. de Smet, et parue dans la Revue générale de Chimie pure et appliquée, sous le titre de *Etude sur l'analyse des gaz combustibles* (1).

A ce propos, nous désirons donner quelques explications qui mettront au point la question de priorité de cette théorie. Notre demande d'insertion dans la Revue générale de chimie pure et appliquée fut faite le 3 septembre 1906, et le manuscrit fut envoyé le 9 du même mois. La promesse nous fut faite de faire paraître notre mémoire dans un prochain fascicule ; mais, il éclata, paraît-il, une grève de typographes, ce qui fit que notre ouvrage ne parut que le 1er décembre, fasc. 21. Or, dans le courant du mois d'octobre, fut mis en vente le livre de Berthelot, et, coïncidence bizarre, l'éloge de ce livre, fait par l'auteur lui-même, parut dans le même fascicule 21 de la Revue.

Mais, un fait qui prouve davantage que nous n'avons guère eu connaissance de ce traité pour établir notre théorie et fixer une nouvelle méthode que nous avons également appelée « mixte », c'est que nous avons donné une conférence à un Congrès (2) qui a eu lieu le 29 septembre 1906, et dont le programme des travaux avait été communiqué aux membres vers la fin du mois d'août. Dans cette conférence, nous avons présenté d'une façon concise notre théorie générale des gaz combustibles, ainsi qu'une nouvelle marche systématique d'analyse qui est précisément la méthode mixte de Berthelot, à part les erreurs commises par ce dernier.

Ceci tendrait à faire croire que l'on retrouvera notre théorie dans le traité de Berthelot : il n'en est rien, et nous démontrerons que dans ce traité, la partie concernant l'analyse par combustion des gaz hydrocarbonés manque de bases sérieuses, et qu'elle ne renferme pas de méthode générale

---

(1) De Voldere et de Smet. — *Etude sur l'analyse des gaz combustibles. Revue générale de chimie pure et appliquée*, IX, 22, **1906**.
De Voldere et de Smet. — *Nouvelle méthode d'analyse des gaz combustibles : Loc. cit.*, X, 12, **1907**.
(2) Tiende Vlaamsch Natuur-en Geneeskundig Congres : *Over de brandbare gassen en hunne ontleding.*

systématique et que même Berthelot s'appuie sur des principes faux. Si, au fond, le mot « mixte » ne nous appartient pas, il n'en est pas de même de la théorie et de la méthode générale.

Pour bien comprendre ce qui va suivre, il faut naturellement connaître notre théorie, et nous nous voyons ainsi forcés d'en donner ici les principes généraux.

Nous avons donc considéré les gaz énumérés ci-dessus, et nous les avons groupés en cinq séries distinctes, comme le montre le tableau I.

Ce tableau a une importance capitale, car c'est grâce à lui que nous avons pu faire une théorie générale, ce qui serait chose impossible avec le tableau donné par Berthelot (p. 424).

TABLEAU I

Gaz de la série	A (1) Volume de gaz	B Volume *d'oxygène* nécessaire	C Volume de la *contraction* totale	D Volume de *l'anhydride carbonique* produit	Observations
C^nH^{2n+2}	m	$\frac{3n+1}{2}m$	$\frac{n+3}{2}m$	nm	H^2 . . . $n=0$
C^nH^{2n}	p	$\frac{3n+0}{2}p$	$\frac{n+2}{2}p$	np	
C^nH^{2n-2}	q	$\frac{3n-1}{2}q$	$\frac{n+1}{2}q$	nq	
C^nH^{2n-4}	r	$\frac{3n-2}{2}r$	$\frac{n+0}{2}r$	nr	O^2 . . . $n=0$ CO . . . $n=1$
C^nH^{2n-6}	s	$\frac{3n-3}{2}s$	$\frac{n-1}{2}s$	ns	CO^2 . . . $n=1$

Dans la colonne des observations, l'on remarque les quatre gaz H^2, CO, O^2, CO^2 que nous pouvons, grâce aux formules générales, considérer comme des hydrocarbures proprement dits pour autant que l'on ne considère que les produits de combustion.

Comme nous l'avons déjà fait entrevoir, par suite de la nature même des gaz, il existe une relation générale $A + B = C + D$, laquelle vient s'ajouter aux quatre relations A, B, C, D, ce qui réduit à *trois* le nombre d'équations.

Mais si l'analyse ne se porte que sur des hydrocarbures d'une *même* série, il vient se joindre une nouvelle relation entre A, B, C, D (tableau II) et les équations eudiométriques se réduisent à *deux*.

TABLEAU II

Hydrocarbures de la série	Relations entre A, C, D	Relations entre A, B, D	Gaz jouissant des mêmes propriétés
C^nH^{2n+2}	$A = \frac{2C-D}{3}$	$A = \frac{3D-2B}{-1}$	H^2
C^nH^{2n}	$A = \frac{2C-D}{2}$	$A = \frac{3D-2B}{0}$ $3D = 2B$	
C^nH^{2n-2}	$A = \frac{2C-D}{1}$	$A = \frac{3D-2B}{1}$	
C^nH^{2n-4}	$A = \frac{2C-D}{0}$ $2C = D$	$A = \frac{3D-2B}{2}$	O^2, CO
C^nH^{2n-6}	$A = \frac{2C-D}{-1}$	$A = \frac{3D-2B}{3}$	CO^2

Il nous suffira de donner maintenant l'énoncé des trois lois que nous avons établies et qui résument tout le travail, abstraction faite des exceptions pour lesquelles nous renvoyons le lecteur au travail original (*loc. cit.*).

Première loi. — Par une combustion complète et unique, il n'est pas possible de faire l'ana-

(1) Les volumes A, B, C, D sont mesurés à la pression de 760 millimètres de mercure et à la température 0°.

lyse d'un mélange gazeux contenant plus de deux hydrocarbures [1] d'une même série, et encore faut-il connaître la formule respective de chaque gaz.

Deuxième loi — Par une combustion complète et unique, il n'est pas possible de faire l'analyse d'un mélange gazeux contenant plus de trois hydrocarbures appartenant à des séries différentes, et encore faut-il connaître la formule respective de chaque gaz.

Remarque. — Deux des gaz peuvent appartenir à un même groupe.

Troisième loi. — Par une combustion complète et unique, il n'est pas possible de déterminer le volume de plus de deux groupes distincts et encore faut-il connaître la nature de chacun d'eux.

Corollaire. — Il est possible de séparer un groupe déterminé d'avec un gaz connu, celui-ci n'appartenant pas à ce groupe.

Le fait essentiel sur lequel nous attirons particulièrement l'attention : c'est qu'il n'existe pas toujours trois équations eudiométriques comme l'affirme Berthelot à plusieurs reprises. A la page 422, l'auteur dit : « Les trois quantités volume initial A, contraction C, volume de l'acide « carbonique D constituent les trois équations eudiométriques » ; plus loin, à la page 439, « soit « donc, dit-il, un mélange contenant uniquement des gaz combustibles. Nous avons trois équa- « tions eudiométriques, nous pourrons donc, en principe, déterminer la proportion des trois gaz, « — dans tout mélange qui n'en contiendra pas davantage —, en faisant intervenir dans le cal- « cul les caractéristiques eudiométriques de chacun de ces gaz ; pourvu, bien entendu, que leur « existence individuelle soit établie par des épreuves qualitatives convenables, et qu'il n'en « existe pas davantage que trois », etc., etc.

Ce qui prouve encore que Berthelot n'a pas vu le problème de l'analyse eudiométrique dans toute son ampleur, c'est qu'il prétend qu'avant de faire l'analyse d'un mélange gazeux, il faut enlever l'anhydride carbonique et même dans certains cas l'oxygène. « Le mélange à ana- « lyser (p. 422) doit toujours être débarrassé préalablement d'acide carbonique.» A la page 439 : « Examinons de plus près la circonstance de gaz carbonés multiples, contenus dans un mélange, « et mettons de côté, pour simplifier, la détermination de l'azote et de l'oxygène libres dans le « mélange ; cette détermination s'effectuant par une seconde combustion eudiométrique. Nous « écartons aussi la préexistence de l'acide carbonique supposé déterminable au préalable. »

Cela résulte uniquement de ce que l'auteur n'a pas remarqué que l'on pouvait appliquer à l'acide carbonique les équations eudiométriques du groupe C^nH^{2n-6} en y faisant $n = 1$, et de même que l'oxygène rentrait dans la série C^nH^{2n-4} pour $n = 0$. Sinon, il n'aurait pas fallu toutes ces suppositions gratuites dont l'auteur ne donne nulle part la raison, et sur lesquelles il a soin de ne plus revenir.

Il suffira de donner un exemple pour montrer que l'acide carbonique ne gêne pas.

Ainsi soit un mélange de $(x)CO^2$, $(y)CH^4$, $(z)\,C^2H^4$, les constituants étant connus qualitativement.

En faisant une combustion unique, on mesurera les volumes D et C, et l'on pourra poser les équations (v. tableau I).

$$x + y + z = A$$
$$x + y + 2z = D$$
$$2y + 2z = C$$

d'où

$$x = \frac{2A - C}{2}$$

$$y = \frac{2A + C - 2D}{2}$$

$$z = D - A$$

valeurs absolument déterminées.

Mais il y a des cas où l'élimination de l'anhydride carbonique peut devenir nécessaire si on ne veut faire qu'une seule combustion.

Soit un mélange de CO^2, CH^4, C^2H^6, C^2H^4.

Notre seconde loi dit que l'on ne peut séparer plus de trois gaz, et dès lors on est obligé d'éliminer l'un des gaz, *mais n'importe lequel*. Il est évident que le choix se portera sur l'anhydride carbonique, et il en est presque toujours ainsi, pour deux motifs : d'abord, parce que l'anhydride carbonique se laisse facilement absorber par la potasse, et ensuite parce que la potasse absorbe seul l'anhydride carbonique, à l'exclusion de tous les gaz hydrocarbonés (sauf une partie de de benzol).

---

(1) Par *hydrocarbures*, nous entendons non seulement les hydrocarbures proprement dits, mais également les gaz H^2, CO, CO^2, O^2.

Il en est de même pour un mélange de CO^2, C^6H^6, C^7H^8, où les trois gaz appartiennent au même groupe, et dès lors ne répond plus aux conditions exigées par notre première loi.

Un autre cas intéressant est celui d'un mélange de CO^2, CO, CH^4. Quoique nous ayons trois gaz appartenant à des groupes différents, ce système n'en est pas moins impossible à analyser par une seule combustion pour les motifs exposés dans notre mémoire (Deuxième loi : *Cas particuliers*).

Dans les deux derniers cas, c'est évidemment sur l'anhydride carbonique que se portera notre choix d'élimination.

Enfin considérons, par exemple, le mélange CH^4, C^2H^6, C^2H^4, C^6H^6 ; ce système n'est pas analysable par une combustion unique (deuxième loi), mais cela pourra se faire en éliminant l'un des gaz. Le benzol pourra seul être éliminé pour le bon motif que l'acide nitrique fumant absorbe seulement le benzol, tandis que les autres absorbants usuels dissolvent en même temps l'éthylène et le benzol.

L'on voit donc que tous les gaz rentrent dans le cas de l'anhydride carbonique, chaque fois qu'il importe de mettre un mélange gazeux dans les conditions exigées par l'analyse eudiométrique et formulées par nos trois lois.

Reprenons le paragraphe 7 (p. 428) : *Exemples de mélanges gazeux analysables par combustion, ces mélanges ne renfermant pas de carbures d'hydrogène.*

Berthelot y considère les seuls gaz O^2, H^2, CO, Az. Par le fait même d'avoir fait un chapitre spécial, l'auteur a l'air de considérer les *onze* mélanges que l'on peut avoir avec ces quatre gaz, comme des cas n'obéissant pas au principe général de l'eudiométrie ; il décrit l'analyse de *neuf* de ces mélanges, laissant de côté les deux supplémentaires (CO, H, O, et CO, H, Az).

Pour les débutants autant d'exemples, autant de difficultés, et pas n'était besoin de s'étendre aussi longuement sur des cas aussi rares que peu intéressants et d'ailleurs identiques, si l'auteur avait énoncé une règle générale de l'analyse gazométrique et qui est : *dans toute combustion il faut un excès convenable d'oxygène.*

C'est-à-dire qu'il faut suffisamment d'oxygène pour brûler tous les gaz combustibles. Cet essai préalable doit toujours se faire.

Faisons suivre cet énoncé par la façon d'opérer :

On essaie la combustion sans aucune addition d'oxygène ; s'il reste un résidu après absorption de l'anhydride carbonique, ce ne peut être que :
ou bien de l'oxygène pur
ou bien des gaz combustibles non brûlés.

— Comment pourra-t-on constater les deux cas ?

— Ou bien : *a*) en faisant agir le pyrogallate de potasse. S'il y a absorption, il y a évidemment assez d'oxygène ; *b*) en introduisant de l'hydrogène et en faisant l'explosion. S'il y a contraction, on est dans les mêmes conditions que ci-dessus. A noter que nous ne considérons pour le moment que les gaz combustibles sans présence de *l'azote;* nous discuterons ce cas plus loin.

— Ces gaz ne forment donc pas une catégorie spéciale mais rentrent dans celle des gaz combustibles en général, et il est inutile d'en parler dans un paragraphe spécial comme l'auteur l'a fait. Evidemment, après l'exposé de la théorie, il faut dans un traité *un* exemple de ces cas simples pour fixer les idées du lecteur, le cas le plus difficile (CO, O^2, H) eût été satisfaisant. Donner plus que cela, est vouloir ou, compliquer les choses inutilement, ou faire augmenter le nombre de pages du volume : il est vrai que bien des personnes jugent l'importance d'un travail à l'épaisseur du livre.

Voyons maintenant si Berthelot devait considérer ici les différents mélanges des trois gaz (O^2, H^2, CO) avec l'*azote*. Si l'auteur avait procédé méthodiquement, il ne le pouvait pas, car ces combinaisons ne rentrent plus dans la catégorie des mélanges que nous discutons à présent (v. tableau I) et les principes eudiométriques que Berthelot (p. 422) et nous (les 3 lois) nous avons énoncés ne sont plus applicables ; en effet, la relation générale A + B = C + D n'existe plus.

Il en résulte que l'on pourrait soupçonner toute une nouvelle théorie des mélanges des gaz combustibles avec l'azote, puisque nous avons maintenant quatre équations distinctes. Nous allons démontrer qu'il n'en est rien, et que ces cas rentrent dans notre théorie générale. En effet, le dosage de l'azote ne peut se faire que par *différence.*

Soit $x\,y\,z\,.\,.\,.\,.\;p\,q\,.\,.\,.\,.$ des gaz combustibles
$v\,.\,.\,.\,.\,.\,.\,.\,.\,.\,.$ l'azote.

Nous avons :

$$x + y + z \ldots + p + q + v = A'$$

d'autre part,

$$x + y + z \ldots + p + q = A$$
$$A + B = C + D$$

En conservant à A' B C D les mêmes significations que plus haut.
De là,

$$A' - v + B = C + D$$
$$v = A' - (C + D - B)$$
$$v = A' - A.$$

En d'autres termes nous pouvons remplacer le système des quatre équations,

$$\text{(I)} \quad \begin{cases} f_1 (x y z. \ldots v) = A' \\ f_2 (x y z. \ldots v) = B \\ f_3 (x y z. \ldots v) = C \\ f_4 (x y z. \ldots v) = D \end{cases}$$

par un autre équivalent

$$\text{(II)} \quad \begin{cases} F_1 (x y z. \ldots) = \varphi_1 (A, B, C, D) \\ F_2 (x y z. \ldots) = \varphi_2 (A, B, C, D) \\ F_3 (x y z. \ldots) = \varphi_3 (A, B, C, D) \\ v = A' - A. \end{cases}$$

Dans ce dernier système nous voyons qu'une des équations donne directement la valeur de l'azote, et les autres forment précisément le système que nous avons examiné et discuté dans notre mémoire, c'est-à-dire dont nous avons étudié les cas de compatibilité, d'impossibilité, etc., en vertu de nos lois sur les gaz combustibles.

Ce qui précède s'applique à tous les mélanges possibles d'azote et de gaz combustibles, et remplace avantageusement, nous semble-t-il, non seulement les neuf exemples cités, mais encore toutes les combinaisons possibles que Berthelot aurait dû donner pour être complet en admettant que sa méthode fût bonne. L'auteur n'a pas eu cette conception générale de la gazométrie.

Il lui manque, en outre, de l'ordre et de la méthode ; il a écrit bien des choses à la légère et comme preuve nous donnerons au complet un exemple tiré de son livre, exemple qui, à première lecture, paraît excessivement simple à exécuter, mais que nous démontrons impossible à résoudre. Il s'agit de l'exemple 5, page 437.

« *Mélange d'azote* (v), *d'oxyde de carbone* (z), *d'hydrogène* (x), *de formène* (y) *et d'oxy-*
« *gène* (t).

« $$x + y + z + t + v = A_1$$

« Supposons toujours l'oxygène en quantité suffisante ou augmenté, s'il est besoin d'une
« quantité additionnelle B_1 connue. Après détonation on mesure C et D. On a trois équations.
« Le gaz résidu, après absorption de l'acide carbonique, renferme l'azote (v) et de l'oxygène,
« que l'on détermine par une seconde combustion, exécutée avec addition d'hydrogène : ce qui
« fournit trois nouvelles équations, déterminant l'oxygène restant et l'azote. »

Afin d'aider à la compréhension nous avons modifié quelques symboles. Berthelot écrit $x + y + \ldots = A$, nous avons mis A_1 car nous considérons avec l'auteur (p. 422) A se rapportant à un mélange de gaz combustibles. De même nous mettons B_1 au lieu de B pour représenter la quantité additionnelle d'oxygène pour être d'accord avec les théories qui précèdent où B signifie la quantité d'oxygène nécessaire pour la combustion du volume A de gaz combustibles.

C'est une erreur de dire que la première combustion donne *trois* équations ; en effet, il résulte de la discussion précédente sur les mélanges de gaz combustibles et d'azote qu'il y en a *quatre* distinctes, d'ailleurs, les voici :

(1) $$x + y + z + t + v = A_1$$

(2) $$\frac{1}{2} x + 2y + \frac{1}{2} z - t = B$$

(3) $$\frac{3}{2} x + 2y + \frac{1}{2} z = C$$

(4) $$y + z = D$$

les inconnues étant x, y, z, t, v, B.

Après absorption de l'anhydride carbonique il y a un résidu A_2 composé de l'azote (v) et de l'excès d'oxygène (E)

(5) $$v + E = A_2.$$

Si B_1 est le volume d'oxygène ajouté pour effectuer la première combustion, nous aurons :

(6) $$E = B_1 - B.$$

Les équations (5) (6) renferment trois inconnues v, E, B. Cherchons la valeur de E soit en absorbant cet excès d'oxygène par le pyrogallate, soit en ajoutant de l'hydrogène en quantité suffisante et effectuant la combustion. Ce dernier moyen fournit une équation (et non pas trois nouvelles).

(7) $$\frac{C'}{3} = E.$$

C' étant la contraction. En remplaçant cette valeur dans (5) et (6) on aura les valeurs de B et de v.

Ceci étant connu, le système (1) (2) (3) (4) devient :

(8) $$x + y + z + t = A$$

(9) $$\frac{1}{2} x + 2y + \frac{1}{2} z - t = B$$

(10) $$\frac{3}{2} x + 2y + \frac{1}{2} z = C$$

(11) $$y + z = D$$

Mais ce nouveau système répond à la théorie générale des gaz combustibles (sans azote) et une cinquième équation vient s'y joindre.

(12) $$A + B = C + D$$

Berthelot ne savait pas que cette dernière équation venait détruire l'une du système (8) (9) (10) (11), et qu'il en résultait que nous n'avions plus qu'un système de *trois* équations à *quatre* inconnues ! « Le problème est entièrement *déterminé*, dit-il, et même il comporte une *équation « de vérification* ». En admettant même que l'auteur pouvait ignorer les bases scientifiques de l'eudiométrie, il aurait fallu avoir soin de faire un exemple numérique ; cette négligence est la cause de beaucoup d'erreurs et d'inexactitudes.

Reprenons la phrase que nous avons citée plus haut : « Soit donc un mélange contenant uni- « quement des gaz combustibles. Nous avons trois équations eudiométriques, nous pourrons « donc en principe déterminer la proportion de trois gaz ; pourvu bien entendu que leur exis- « tence individuelle soit établie par des épreuves qualitatives convenables et qu'il n'en existe « pas davantage que trois.

« Toutefois, il convient d'ajouter qu'il peut exister une certaine ambiguité dans ce genre de « déterminations, en raison de l'existence des mélanges gazeux isomères.

Nous avons dit notre appréciation au sujet du premier membre de cette citation : le nombre des équations eudiométriques. Nous nous occuperons maintenant de la seconde partie et nous montrerons que ces cas d'ambiguité n'offrent rien de particulier si l'on a connaissance de la théorie générale des gaz combustibles ; l'auteur les présente comme des exceptions à la règle générale alors que cela n'est pas. En outre, il oublie le principe qu'il vient d'énoncer quelques lignes plus haut : « pourvu bien entendu que leur existence individuelle soit établie par des « épreuves qualitatives convenables. »

A la page 440, Berthelot écrit : « J'ai montré plus haut qu'il existe un certain nombre de sys- « tèmes isomères, c'est-à-dire tels qu'ils fournissent les mêmes données à l'analyse par combus- « tion, bien que leur composition réelle soit différente. Tels sont notamment le formène CH^4, et « les mélanges d'hydrogène libre et d'hydrures limites.

« $$C^2H^6 + H^2 = 2\,CH^4, \qquad C^3H^8 + 2\,H^2 = 3\,CH^4 = 1\tfrac{1}{2}\,(C^2H^6 + H^2).$$

« Ces difficultés multiples peuvent être écartées en recourant à une méthode mixte, l'analyse « par combustion et l'analyse par absorption étant combinées l'une avec l'autre. »

Cela veut donc bien dire que si l'on a affaire à un mélange isomère, par exemple, $C^2H^6 + H^2$ l'analyse en est impossible par une seule combustion, et qu'il faudra recourir à la méthode mixte. C'est une erreur.

Supposons un mélange de 1 vol. C^2H^6 (x) et 1 vol. H^2 (y).

Ou bien :

1° *Les constituants sont connus :* dans ce cas nul ne pourrait soutenir que ce mélange n'est pas analysable par une seule combustion. Il suffit d'établir les équations pour en être convaincu.

$$\frac{5}{2} x + \frac{3}{2} y = C = 4$$

$$2x = D = 2,$$

d'où

$$x = 1, \qquad y = 1.$$

2° *Les constituants sont inconnus, mais le groupe auquel ils appartiennent est connu :* le tableau des équations eudiométriques tel qu'il est donné par Berthelot (p. 424) ne permettra pas

même de poser les équations puisque la nature des gaz est inconnue. Mais si par un artifice quelconque, nous déterminons la nature des gaz, aussitôt le problème est soluble. Ce n'est donc pas, parce que les gaz sont isomères que l'on ne peut en faire l'analyse par une seule combustion, mais parce que les constituants sont *inconnus.*

D'ailleurs, si l'on a un mélange de deux gaz *inconnus*, qui ne forment pas de système isomère, tels que 1 vol. $H^2 + 1$ vol. CH^4, on n'en saura faire d'avantage l'analyse par une seule combustion.

La manière générale dont nous avons traité le problème de la gazométrie nous le montre d'une façon probante. En effet, dans le cas qui nous occupe, il *nous* est possible de poser deux équations, mais pas plus : (gaz du même groupe)

$$x + y = A$$
$$\frac{n+3}{2} A = C$$

ou encore

$$x + y = A$$
$$\frac{n'+3}{2} x + \frac{n''+3}{2} y = C$$

qui sont des systèmes indéterminés.

Du raisonnement de Berthelot, on peut conclure logiquement qu'un mélange *inconnu* de $C^2H^6 + H^2$ qui ne présente pas ce rapport *fantaisiste* des volumes, c'est-à-dire une partie de C^2H^6 pour une partie de H^2, doit être fatalement analysable par une combustion. Inutile d'en démontrer encore l'absurdité.

3° *Ni les constituants ne sont connus, ni le groupe.* Dans ce cas, que le mélange soit un système isomère ou qu'il ne le soit pas, tenter de faire l'analyse d'un tel mélange serait un non sens.

Mais où l'idéalisme de Berthelot dépasse les limites, c'est lorsqu'il donne comme irrésoluble par une combustion, le mélange gazeux : 50 C^3H^8 + 25 C^2H^6 + 25 H^2 (p. 457), parce que, dit-il, ce système équivaut à 50 C^3H^8 + 50 CH^4 ou à 100 C^2H^6.

Même si ce mélange est *connu* qualitativement au préalable et *quels que soient les coefficients affectés*, on ne pourra en déterminer les proportions relatives par une seule combustion ; la *seule* raison en est exprimée par notre première loi. A plus forte raison, si les constituants sont inconnus, le problème sera indéterminé. Le chapitre sur ces cas d'ambiguité est donc superflu et de plus le principe en est faux, et cela provient de ce que l'auteur a oublié le principe général qu'il a énoncé et que nous répétons : «... pourvu bien entendu que leur existence individuelle « soit établie par des épreuves qualitatives convenables. »

Mais, n'oublions pas le but que Berthelot a poursuivi. Il veut glorifier une nouvelle méthode personnelle, laquelle consiste précisément à analyser un mélange gazeux contenant des gaz inconnus d'un même groupe et en particulier du groupe forménique, c'est-à-dire le cas des gaz isomères. Afin de donner à cette méthode une importance capitale il veut une introduction digne d'elle. Nous venons de démontrer ce qu'elle vaut, voyons maintenant la valeur de la nouvelle méthode.

Considérons le groupe forménique. La nouvelle méthode est basée sur les différences qui existent entre les coefficients de solubilité de ces gaz dans l'alcool absolu.

Les rapports approximatifs de solubilité, à la température ordinaire, sont, avec un volume d'alcool (p. 453).

Pour le formène CH^4, un demi volume ;
Pour l'éthane C^2H^6 environ 1,5 vol. ;
Pour le propane C^3H^8, environ 6 volumes ;
Pour le butane C^4H^{10} environ 12 à 15 volumes.

D'autre part, un volume d'alcool dissout seulement 1/14 de volume d'hydrogène, H^2, et 1/8 de volume d'azote Az^2.

Si l'on agite un mélange renfermant plusieurs des gaz précédents, avec un volume d'alcool, tel qu'après l'absorption le *volume de l'alcool soit égal au volume du gaz non dissous*, sous la pression normale, d'après les chiffres précédents :

Le résidu gazeux non dissous contiendrait	L'alcool renfermerait à l'état de dissolution
Les 67 centièmes du formène initial,	33 centièmes de formène,
Les 40 centièmes de l'éthane,	60 centièmes de l'éthane,
Les 14 centièmes de propane,	86 centièmes du propane,
Les 6 centièmes seulement du butane.	94 centièmes du butane,
Et par contre :	
Les 93 centièmes de l'hydrogène initial,	7 centièmes de l'hydrogène,
Et les 89 centièmes de l'azote.	11 centièmes de l'azote.

Faisons remarquer d'abord que cette méthode, loin d'être nouvelle, avait déjà été proposée en principe dans tous ses détails, et beaucoup plus rigoureusement par Bunsen, en 1857, qui lui-même l'a plus tard rejetée pour des applications comme Berthelot veut en faire.

Au point de vue pratique, cette méthode est d'une extrême difficulté, quoique l'auteur ait eu soin de n'en pas parler. Ces difficultés résident surtout dans les modifications que les changements de température et de pression doivent nécessairement apporter dans les valeurs des coefficients de solubilité. Au point de vue théorique, cette *nouvelle* méthode ne donne aucun résultat.

Prenons l'exemple cité à la page 457.

« (II) *Mélange d'hydrogène et de deux carbures :*

« 1° $50\,C^3H^8 + 25\,C^2H^6 + 25\,H^2$.

« Ce mélange traité par combustion donne exactement les mêmes résultats que

« 2° $50\,C^3H^8 + 50\,CH^4$

« et que

« 3° $100\,C^2H^6$.

« Mais en traitant ces trois systèmes par l'alcool, dans les conditions définies ci-dessus, on au-« rait :

«	Partie dissoute		Partie non dissoute	
« 1°	$43\,C^3H^8 + 15\,C^2H^6 + 1{,}75\,H^2$ . .	= 59,75	$7\,C^3H^8 + 10\,C^2H^6 + 23{,}25\,H^2$ . . .	= 40,25
« 2°	$43\,C^3H^8 + 16{,}5\,CH^4$	= 59,5	$7\,C^3H^8 + 33{,}5\,CH^4$	= 40,5
« 3°	$60\,C^2H^6$	= 60	$40\,C^2H^6$	= 40

« On voit que la détermination pure et simple des coefficients de solubilité ne résoudra pas « les problèmes, dans le cas de ce genre, la proportion des volumes dissous étant sensiblement « la même.

« Mais, il en est autrement, si l'on compare la combustion des gaz dissous et celle des gaz non « dissous. Voici le calcul :

«	Gaz dissous		Gaz non dissous	
« 1°	(59,75) produit CO^2	= 159	(40,25) produit CO^2	= 41
« 2°	(59,5) »	= 145,5	(40,5) »	= 54,5
« 3°	(60) »	= 120	(40) »	= 80

La méthode consiste donc à se donner *à priori* un mélange et à l'identifier avec l'expérience de la dissolution dans l'alcool absolu. Ceci serait applicable si l'on n'avait à choisir qu'entre un nombre restreint de mélanges possibles, mais remarquons que l'auteur se trouve devant un certain volume A d'un mélange inconnu. Il ne peut donc pas se donner seulement le mélange qualitativement, mais il le doit quantitativement, afin de pouvoir se servir des coefficients (ici 50, 25, 25) qu'il emploie dans ses calculs. Pour cela, il n'a qu'une seule équation : $x + y + z \ldots = A$ que l'on peut vérifier d'une infinité de manières. On se trouve donc là devant une impossibilité manifeste.

Evidemment, le lecteur inexpérimenté sera convaincu par l'exemple donné par Berthelot.

Mais pourquoi celui-ci s'est-il contenté de ne considérer que deux systèmes isomères ?

L'exemple suivant le dira :

Le mélange d'hydrogène et de deux carbures

1° $50\,C^3H^8 + 25\,C^2H^6 + 25\,H^2$

traité par combustion donne exactement les mêmes résultats que

2° $59\,C^3H^8 + 23\,CH^4 + 18\,H^2$.

En traitant ces deux systèmes par l'alcool, dans les conditions définies on aurait :

	Partie dissoute		Partie non dissoute	
1°	$43\,C^3H^8 + 15\,C^2H^6 + 1{,}75\,H^2$. .	= 59,75	$7\,C^3H^8 + 10\,C^2H^6 + 23{,}25\,H^2$ . . .	= 40,25
2°	$50{,}6\,C^3H^8 + 7{,}6\,CH^4 + 1{,}3\,H^2$.	= 59,5	$8{,}4\,C^3H^8 + 15{,}4\,CH^4 + 16{,}7\,H^2$ . .	= 40,5

On voit que la détermination pure et simple des coefficients de solubilité ne résoudra pas le problème dans les cas de ce genre, la proportion des volumes dissous étant sensiblement la même. Mais (ici nous devons changer les termes de Berthelot !) si l'on compare la combustion des gaz dissous et celle des gaz non dissous.

Gaz dissous		Gaz non dissous	
1° (59,75) produit CO^2	= 159	(40,25) produit CO^2.	41
2° (59,5) »	= 159,4	(40,5) »	40,6

Faut-il encore dire pourquoi Berthelot a eu soin de ne pas considérer le système

$$59\,C^3H^8 + 23\,CH^4 + 18\,H^2\,?$$

Mais ce n'est pas tout. Berthelot, par sa *nouvelle* méthode, a cru pouvoir exclure les cas d'ambiguité. L'exemple que nous venons de donner est une preuve manifeste du contraire, et nous nous contenterons, pour le prouver davantage, d'un second exemple.

Le mélange

1° $$50\,C^3H^8 + 50\,CH^4,$$

donne par combustion les mêmes résultats que

2° $$40\,C^3H^8 + 30\,C^2H^6 + 20\,CH^4 + 10\,H^2,$$

et que

3° $$33\,C^3H^8 + 50{,}5\,C^2H^6 + 16{,}5\,H^2.$$

En traitant ces trois systèmes par l'alcool, on aura :

Partie dissoute		Partie non dissoute	
1° $43\,C^3H^8 + 16{,}5\,CH^4$	= 59,5	$7\,C^3H^8 + 33{,}5\,CH^4$	= 40,5
2° $34{,}4\,C^3H^8 + 18\,C^2H^6 + 6{,}6\,CH^4 + 0{,}7\,H^2$	= 59,7	$5{,}6\,C^3H^8 + 12\,C^2H^6 + 13{,}4\,CH^4 + 9{,}3\,H^2$	= 40,3
3° $28{,}38\,C^3H^8 + 30{,}3\,C^2H^6 + 1{,}15\,H^2$ . .	= 59,8	$4{,}62\,C^3H^8 + 20{,}2\,C^2H^6 + 15{,}35\,H^2$ . . .	= 40,2

La proportion des volumes dissous est sensiblement la même.

Comparons la combustion des gaz dissous et non dissous.

Gaz dissous		Gaz non dissous	
1° (59,5) produit CO^2.	= 145,5	(40,5) produit CO^2	= 54,5
2° (59,7) »	= 145,8	(40,3) »	= 54,2
3° (59,8) »	= 145,7	(40,2) »	= 54,3

Ce qui précède montre suffisamment que cette méthode ne vaut rien, ni en théorie, ni en pratique, d'ailleurs il devait en être ainsi puisque le *problème est indéterminé.*

En résumé, si nous considérons la partie essentielle du livre, c'est-à-dire les méthodes d'analyse proprement dites, si nous en éliminons les passages erronés, et nous venons d'en faire connaître quelques-uns seulement, si nous supprimons les multiples exemples inutiles et sans intérêt, il ne reste plus grand'chose à l'actif de l'auteur.

Université de Gand.

COMPOSITION DES EAUX-DE-VIE DE VIN, DES FLEGMES ET DES ALCOOLS D'INDUSTRIE

COMPARAISON AU POINT DE VUE DE L'HYGIÈNE

Par **M. A. Gardrat**.

Associé des Distilleries des Deux-Sèvres.

Exposé de la question. — Nous entreprenons, sans aucun parti pris, une étude sur les différents spiritueux. La question est à l'ordre du jour ; on agite l'opinion avec des discours, des articles de journaux, des manifestations. L'Agriculture, le Commerce, l'Industrie, le Consommateur, chacun présente ses revendications ; les uns d'une voix timide, les autres d'une voix impérieuse.

Si on nous demande à quel titre nous intervenons, nous répondrons que nous nous apercevons que les travaux scientifiques publiés sont trop peu nombreux, souvent anciens, et, en tous cas, trop mal connus.

Depuis vingt ans, nous étudions les alcools d'industrie, alcools de betteraves et de farineux produits dans nos Usines, avec les méthodes les plus récentes et les plus perfectionnées. Nous étudions les matières premières, les produits et les résidus.

Depuis quatorze ans, nous rectifions d'une manière partielle ou complète de très importantes quantités d'eaux-de-vie à fort terroir, provenant du Midi et d'Algérie.

Pendant ces dernières années, nous avons acheté des vins et fait distiller pour notre compte des eaux-de-vie charentaises par des viticulteurs bouilleurs. Ils ont employé leurs alambics ordinaires ou des alambics avantageusement modifiés par nos soins.

Garantissant la composition de toutes nos eaux-de-vie, notre laboratoire analyse tous les jours plusieurs échantillons, et cela depuis des années. La continuité de ces travaux nous crée une véritable spécialité.

Nous avons signalé diverses causes d'erreurs dans les analyses, dans un article [1] qui témoigne du soin et de la compétence qui président chez nous à ces opérations. Nous ne nous avançons pas sans avoir minutieusement vérifié les résultats, afin qu'ils ne puissent pas être contestés dans la suite. Chaque analyse a été faite plusieurs fois et a fourni des chiffres concordants.

Classification populaire des spiritueux. — Comment se pose la question ?

Beaucoup n'hésitent pas ; ils hésitent d'autant moins qu'ils sont plus incompétents. Ils font deux classes parfaitement tranchées : *bons alcools*, comprenant les alcools de vin et de fruits, et *alcools poisons*, comprenant les alcools d'industrie. Les tableaux scolaires confirment cette classification.

Que disent nos chiffres en présence d'une opinion si nette ? Ils sont bien loin de la confirmer.

Avant de commencer l'examen de chaque classe de spiritueux, nous croyons utile de dire un mot du bouquet et des impuretés.

Bouquets et impuretés. — Tout le monde sait que les spiritueux, quelle que soit leur origine, sont constitués d'alcool éthylique, produit de la fermentation du sucre. Les spiritueux ne diffèrent entre eux que par la quantité de produits secondaires de la fermentation qui ne sont pas de l'alcool éthylique, et que l'on dénomme *non alcool* ou *impuretés*. Ces produits secondaires sont de même ordre pour tous les spiritueux : *acidité, aldéhydes, furfurol, éthers, alcools supérieurs*. Leur somme forme le coefficient d'impuretés par rapport à l'alcool chimiquement pur.

Conformément aux usages des laboratoires, tous les résultats d'analyse qui suivent estiment en grammes les impuretés contenues dans un hectolitre d'alcool à 100°, de telle sorte que toutes les analyses sont bien comparables entre elles.

Les mêmes procédés d'analyse sont employés pour tous les spiritueux, les résultats sont donc tout à fait comparables au point de vue de la nature et de la quantité des divers éléments. Ils sont révélés par l'emploi des mêmes réactifs et l'application des mêmes méthodes.

Nocivité des alcools. — Tous les alcools, pris en *quantité exagérée*, sont nocifs. Ils produisent des désordres dans l'organisme ; l'alcool éthylique est le moins nocif de tous.

De nombreux travaux ont été publiés sur ce point, il n'y a pas lieu de les rappeler, ni de les reproduire ici. On peut en retenir que, plus un alcool se rapproche de l'alcool éthylique pur, moins il est nocif. Les impuretés sont généralement en quantités extrêmement faibles, et c'est leur étude comparative qui forme le principal objet de ce travail.

(1) Voir Moniteur scientifique, mars 1908 p. 145.

Les hygiénistes les plus sévères considèrent d'ailleurs qu'une faible dose d'impuretés, surtout quand elles consistent en produits secondaires, accompagnant toujours une fermentation pure, n'aggrave pas la nocivité des spiritueux qui les contiennent.

Examinons donc les différentes classes d'alcools de vin et d'alcools d'industrie.

I. — Eaux-de-vie du Midi et d'Algérie.

Matière première et bouquet. — Ces eaux-de-vie n'ont pas un bouquet agréable ; tout ce que l'on peut leur demander, c'est de sentir le moins possible. Elles sont presque toujours distillées à 86 degrés, prenant alors la dénomination commerciale de « 3/6 ». En réalité, ce sont les spiritueux les plus impurs et les plus nocifs. En effet, les vins de bonne qualité trouvant toujours et devant toujours trouver un écoulement plus avantageux à la consommation, on ne distille et on ne distillera que les vins qui ne sont susceptibles d'aucun autre emploi : les vins avariés, tournés, piqués, cassés, etc., etc.

C'est ce qui donne cette odeur piquante, pointue, irritante. Quand on rectifie ces eaux-de-vie, les produits de têtes concentrés ont une odeur intolérable.

Les méridionaux et leurs défenseurs n'hésitent pas à affirmer qu'ils feront disparaître, par la distillation, tous leurs vins avariés.

Tout ce qui précède, et ce qui suit, est donc parfaitement justifié par les déclarations mêmes des intéressés, qui ne pourront arguer de la bonne qualité de la matière première.

Ces eaux-de-vie sont extrêmement difficiles à rectifier, il faut, pour arriver à une certaine neutralité, des appareils d'une puissance exceptionnelle et des dispositifs spéciaux qui entraînent à de grands frais, tandis que la rectification des flegmes de betteraves se fait partout avec une facilité extrême.

Analyse. — L'analyse confirme la dégustation à l'odorat et au palais. Nous avons souvent trouvé des eaux-de-vie ayant 600 et 700 grammes d'éthers, mais nous ne donnons pas ces chiffres comme des moyennes.

Caractéristique. — Les eaux-de-vie du Midi sont caractérisées par une forte dose d'éthers, une quantité beaucoup plus faible d'alcools supérieurs, une assez forte acidité et une odeur presque toujours très piquante ; elles présentent en général, très peu de vinosité.

Nous donnons dans le tableau ci-après la composition de plusieurs lots de ces eaux-de-vie :

Eaux-de-Vie du Midi et d'Algérie

Numéros d'ordre	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Degré alcoolique	85°,7	86°,2	86°,2	86°	87°,2	87°,2	81°,3	86°,7	87°,9	81°,9
Acidité	36,40	27,60	48,83	34,86	44,70	40.80	22.80	27,67	49,20	33,66
Aldéhydes	39.54	43,48	32,20	51,72	39,24	49,36	45,86	39,68	55,52	31,78
Furfurol	0,33	0,65	0,72	0,58	0,50	0,79	0,67	0,51	0,54	0,80
Ethers	733,16	623,03	539,20	552,55	506.60	501,60	450,56	406,10	392,48	361,02
Alcools supérieurs	102,04	108.00	138,00	111,50	126,00	87,00	111,60	130,76	78,00	106,00
Coefficient d'impuretés	911,47	802,76	758,95	751,21	717,04	679,55	631,49	604,72	575,74	533,26

Numéros d'ordre	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Degré alcoolique	85°,4	84°4,	85°	87°,5	87°	85°,6	69°,8	84°,2	86°,3	86°,5
Acidité	26,69	45,60	14,40	31,54	28,16	22,19	36,00	28,37	25,12	33,30
Aldéhydes	65,17	35,84	39,42	32,82	40,25	36,03	27,88	31,42	36,18	22,94
Furfurol	1,00	1,26	0,74	Traces	0,76	0,95	1,05	1,07	0,86	0,71
Ethers	327,68	345,84	355,52	358,03	275,00	269,16	220,00	256,03	239,08	221,30
Alcools supérieurs	104,00	84,60	103,00	82,00	125,00	107.31	124,02	89,70	97,54	113,44
Coefficient d'impuretés	524,54	513,14	513,08	504,39	469,17	435,64	408,95	406,59	398,78	391,69

Moyenne des coefficients d'impuretés : 556,28.

II. — Flegmes de farineux.

Alcools bruts de grains. — Les flegmes sont les produits bruts de la distillation des moûts de grains fermentés, sans aucune rectification. A part quelques flegmes de grains, qui se consomment sous le nom de *genièvre*, de *gin*, de *whisky*, tous ces produits vont à la rectification. En effet, sous le stimulant de la concurrence, les usines de rectification se sont ingéniées à offrir

au commerce des alcools très purs et à très bon marché, qui mettraient en état de complète infériorité le commerçant qui voudrait utiliser des flegmes.

Flegmes de Farineux

Numéros d'ordre	1	2	3		Whisky
Degré Alcoolique	52°,7	80°,7	62°		47°,7
Acidité	18,40	11,90	22,70		50,00
Aldéhydes	70,00	27,26	40,00		38,70
Furfurol	0,3	0,28	0,00		1,47
Ethers	50,10	34,90	51,10		36,87
Alcools supérieurs	313,32	295,00	220,00		152,50
Coefficient d'impuretés	452,12	369,34	333,80		279,54

Coefficient moyen d'impuretés (sans whisky) : 385,09

Caractéristique. — Les flegmes de grains sont caractérisés par une très forte quantité d'alcools supérieurs et une faible quantité d'éthers. Le coefficient d'impuretés varie de 350 à 450 grammes. Nous avons pourtant trouvé, exceptionnellement, des flegmes de grains avec un coefficient total dépassant 500 et un maximum d'alcools supérieurs de 354. Ils sont, d'ailleurs, d'une rectification assez délicate.

Les flegmes de grains ont donc une composition inverse des eaux-de-vie du Midi ou d'Algérie, qui comportent une très forte quantité d'éthers, et très peu d'alcools supérieurs.

III. — Eaux-de-vie charentaises.

Bouquet, matière première choisie, distillation. — Ce sont des eaux-de-vie d'une finesse qui les fait apprécier dans le monde entier. Elles sont fabriquées avec des *vins sains.* Tous les vins de superbes vignobles, très bien soignés, sont envoyés à l'alambic ; on n'en saurait trouver de trop bons pour obtenir les eaux-de-vie charentaises. L'*Armagnac*, avec un peu moins de finesse, donne aussi de bonnes eaux-de-vie.

Il y a une différence essentielle entre les eaux-de-vie du Midi fabriquées avec des vins avariés, et le cognac provenant de la distillation soignée des bons vins des Charentes.

On ne trouve pas dans le cognac ces odeurs piquantes, irritantes, mais, au contraire, de la douceur, de la finesse, une vinosité extrême. Le bouquet, si intense, est composé d'éléments très subtils auxquels le cognac doit son parfum si estimé.

Une distillation bien conduite ajoute aux qualités naturelles de l'eau-de-vie, surtout si on traite des vins charentais ne provenant pas des plus grands crus.

Des alambics bien étudiés, construits avec soin, arrivent à atténuer les goûts de terroir quand ils sont trop prononcés. Tout n'est pas dit sur cette question, et de très intéressants perfectionnements sont à l'étude ; tout en conservant à l'eau-de-vie sa pureté et ses caractères, ils arriveront à tirer des mêmes vins des eaux-de-vie présentant le maximum de qualité.

Il n'y a pas à s'en rapporter au hasard qui a présidé aux circonstances atmosphériques plus ou moins variables, à la maturité qui a pu être incomplète, à l'habileté inégale des viticulteurs dans la conduite de la vinification, au terroir provenant du sol d'un cru éloigné.

Une distillation rationnelle peut rectifier bien des imperfections, imperfections qu'il faut reconnaître, puisque en dehors du classement normal des crus, la récolte de telle année est fort estimée, tandis que la récolte de telle autre année est relativement dépréciée.

Le cognac et l'analyse. — Les impuretés sont ordinairement comprises entre 300 et 350 grammes à l'hectolitre, mais, ainsi que nous l'avons établi précédemment, il n'y a pas de formule du cognac. Après une étude des eaux-de-vie de Cognac, les chimistes anglais ont établi que leur composition normale doit être la suivante :

Analyse type Anglais

Acidité	77,32
Aldéhydes	12,60
Furfurol	1,70
Ethers	110,00
Alcools supérieurs	120,58
Coefficient	322,20

C'est, en effet, un cognac bien équilibré, le coefficient dépassant 300 et les alcools supérieurs présentant un excédent de 10 % sur les éthers.

Pendant la récolte 1906, ces proportions furent fortement modifiées, par suite d'une maturité exceptionnelle. Il n'y eut que peu d'acidité, peu d'éthers, et une proportion élevée d'alcools supérieurs. Nous donnons ci-après l'analyse d'eaux-de-vie de pureté certaine.

Eaux-de-Vie des Charentes (Récolte de 1906)

Numéros d'ordre	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Désignation des crus	Grande Champagne	Grande Champagne	Petite Champagne	Borderies	Fins Bois	Fins Bois	Bons Bois	Bons Bois	Bons Bois	Bons Bois
Degré alcoolique	70°,5	68°,3	69°,3	68°,7	69°	69°	67°,6	69°	69°,4	69°
Acidité	27.23	15,80	20,77	15,72	24,35	23,18	25,20	31,30	28,80	20,86
Aldéhydes	58.20	15,32	15,00	15,80	14,78	18,18	37,90	17,38	42,30	10,52
Furfurol	1,37	2,00	1,70	1,56	1,38	3,00	1,85	1,66	1,92	1,61
Ethers	104,85	87,61	101,58	94,80	107,13	86,72	128,48	122,43	114,40	96,92
Alcools supérieurs	145,00	162,50	190,00	172,80	173,00	158,56	168,71	182,00	140,00	198,75
Coefficient d'impuretés	336,65	283,23	329,05	300,68	320,64	289,64	362,14	354,77	327,42	328,66

Numéros d'ordre	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Désignation des crus	Bons Bois	Bons Bois	Bons Bois	Bons Bois	Bons Bois	Bons Bois	Bois à terroir	Bois à terroir	Bois à terroir	Armagnac
Degré alcoolique	70°	72°,3	71°	71°	69°,3	70°	68°	70°,5	69°,3	52°
Acidité	17,15	43,15	16,90	20,50	20,80	17,14	48,20	18,00	19,62	46,15
Aldéhydes	17,15	44,44	24,60	21,00	8,40	Traces	40,88	24,00	11,58	10,00
Furfurol	1,66	1,59	1,20	1,06	1,36	1.60	1,55	1,33	1,78	1,12
Ethers	88,00	72,89	89,25	74,36	114,30	88,00	116,16	105,60	111,74	128,60
Alcools supérieurs	195,00	155,10	170,00	175,85	130,00	167,50	145,00	161,00	147,10	197,30
Coefficient d'impuretés	318,96	317,17	301,95	292,77	274,86	274,24	351,79	309,93	291,82	383,17

Coefficient moyen d'impuretés : 314,02.

IV. — Flegmes de betteraves.

Le sucre comme matière première, fermentation. — Nous arrivons à la distillation de la betterave qui donne, comme le raisin, un jus très sucré. La fermentation en est dirigée scientifiquement ; les levures restent pures, sans aucune fermentation accessoire. On y chercherait en vain une accumulation de poisons. Le sucre extrait de la betterave est jugé extrêmement sain. Ce sucre, en fermentant en présence des éléments solubles de la betterave, donne, après distillation, des flegmes bruts. Ces flegmes, sans aucune rectification, ne contiennent que 250 à 300 grammes d'impuretés par hectolitre, moins que la moyenne des bonnes eaux-de-vie de vin.

Voici quelques analyses de flegmes de la dernière récolte, prélevés sur des bacs de 1 000 et de 3 000 hectolitres.

Flegmes de betteraves (fabrication 1906-1907)

Numéros d'ordre	1	2	3	4
Degré alcoolique	90°,2	88°,8	80°	80°,2
Acidité	6,65	8,10	31,50	10,48
Aldéhydes	45,45	70,00	33,50	38,45
Furfurol	—	—	—	—
Ethers	107,30	84,10	33,00	70,22
Alcools supérieurs	150,00	132,00	195,00	140,00
Coefficient d'impuretés	309,40	294,20	293,00	259,15

Coefficient moyen d'impuretés : 288,94

On ne saurait songer à employer ces flegmes sans rectification.

Ne travaillant pas la mélasse, résidu de la fabrication du sucre, nous n'insistons pas sur les

flegmes de cette nature. Provenant du résidu concentré de la fabrication du sucre, ils sont moins faciles à rectifier que les flegmes de betteraves. Cela se conçoit, puisque le jus de betterave, mis en fermentation, contient la totalité du sucre extrait de la plante.

V. — Alcools d'industrie.

Leur pureté, leur neutralité. — Les flegmes de betteraves, de grains, de mélasses sont rectifiés dans des appareils tellement perfectionnés que les analyses ci-dessous surprendront infiniment les personnes qui ne suivent pas ces questions scientifiques. Tous les alcools livrés au commerce sont aujourd'hui d'une pureté remarquable. Ils ne sont donc pas tous neutres à l'odorat pour cela. Il suffit qu'il reste des quantités presque indosables de certains corps, pour que leur présence se manifeste nettement. Ces dernières traces d'odeur sont extrêmement difficiles à faire disparaître, il faut le reconnaître. Elles demandent les puissants appareils de rectification des usines produisant, avec des frais de fabrication très élevés, des alcools de grandes marques. On arrive alors à la neutralité parfaite, c'est-à-dire que le liquide ne présente que l'odeur et la saveur propres à l'alcool éthylique chimiquement pur.

Nous donnons ci-après les analyses de dix alcools de Bourse prélevés au hasard de l'Entrepôt de Paris.

Alcools de Bourse

Numéros d'ordre	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Degré alcoolique	95°,2	94°,5	95°,5	94°,5	94°,7	94°,5	95°	94°,5	94°,5	95°,5
Acidité	3,45	3,16	2,51	3,48	3,16	2,85	2,52	3,16	2,85	2,51
Aldéhydes	4,65	7,20	7,05	—	1,90	1,75	—	1,75	—	—
Furfurol	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ethers	12,00	12,38	11,07	5,58	8,84	8.38	9,72	7,16	7,40	7,13
Alcools supérieurs	6,00	Traces	Traces	10,00	Traces	Traces	Traces	Traces	Traces	Traces
Coefficient d'impuretés	26,10	22,74	20,63	19,06	13,90	12,98	12,24	12,07	10,25	9,64

Moyenne du coefficient d'impuretés : 15,95

Voici maintenant une série d'analyses d'alcools de qualité supérieure aux précédents, depuis le très bon extra-fin, jusqu'à l'extra-neutre.

Alcools de provenances diverses (Extra-fins. supérieurs et neutres)

Numéros d'ordre	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Degré alcoolique	96°,1	96°,5	96°,5	96°,5	95°	96°,6	95°,3	96°,8	96°,5	96°,7
Acidité	3,74	2,23	2,23	3,72	3,78	1,86	3,14	1,85	1,85	2,53
Aldéhydes	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Furfurol	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ethers	7,32	8,20	7,30	5,47	4,63	5,46	3,69	4,54	2,46	—
Alcools supérieurs	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Coefficient d'impuretés	11,06	10,43	9,53	9,19	8,41	7,32	6,83	6,39	4,31	2,53

Moyenne du coefficient d'impuretés : 7,80

VI. — Eaux-de-vie de cidre, de marcs, de fruits et de canne à sucre.

Ces produits se consomment surtout sur place, dans leurs pays de production. En tous cas, ils ne peuvent, comme les alcools du Midi ou du Nord, servir de base dans les larges emplois du commerce des spiritueux. Ils contiennent des doses massives d'impuretés, et ceux qui les recommandent au point de vue hygiénique placent bien mal leur confiance.

Les échantillons analysés de marcs et de rhums ont été prélevés sur des lots très importants de provenance directe et sûre.

Les échantillons d'eaux-de-vie de cidre ont été pris directement chez le bouilleur récoltant et sont d'une authenticité incontestable.

Eaux-de-vie de cidre, de marcs et de canne à sucre

Désignation des produits	Marcs Algérie	Marcs Midi	Eau-de-vie de cidre	Eau-de-vie de cidre	Eau-de-vie de cidre	Eau-de-vie de cidre	Rhum Guadeloupe
Numéros d'ordre.	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**
Degré alcoolique.	**56°,3**	**51°**	**64°,5**	**68°,3**	**62°**	**65°,5**	**57°**
Acidité	283,83	282,35	93,02	59,58	96,75	67,80	156,00
Aldéhydes	128,00	53,30	28,50	82,00	29,60	80,00	60,60
Furfurol	0,30	1,66	1,00	6,32	0,25	1,70	2,50
Ethers	984,72	586,66	485,70	340,15	218,50	247,20	151,36
Alcools supérieurs	186,00	175,00	198,00	250,00	260,00	160,00	72,86
Coefficient d'impuretés .	1574,85	1098,97	806,22	722,05	605,10	556,70	443,32

Coefficient moyen : 829,60

Conclusions.

De toute cette série d'analyses, nous ne retiendrons que les extrêmes qui, seuls, peuvent prêter à discussion.

On ne discute pas les « cognacs ».

Il n'y a pas à tenir compte des flegmes qui ne sont pas consommés sans rectification. Nous les avons mentionnés à titre d'indication, et ces renseignements frapperont certainement les personnes qui désirent posséder l'ensemble de la question.

Il reste donc les eaux-de-vie méridionales et les alcools d'industrie.

Eaux-de vie du Midi et d'Algérie. — Dans tous les projets étudiés en vue de venir en aide au Midi, on part de ce principe que tous les mauvais vins doivent être distillés. Les eaux-de-vie méridionales seront donc produites par les vins les plus défectueux. Les maladies des vins sont causées par des microbes dont les sécrétions amènent les profondes altérations que chacun connaît, et qui n'ont rien de commun avec une fermentation saine.

Ces mauvais vins produiront forcément des eaux-de-vie désagréables et malsaines, puisqu'elles comporteront le *maximum d'impuretés* : de 500 à 600 grammes en moyenne à l'hectolitre, soit cinq à six millièmes.

De plus, ces impuretés sont de nature plus nocive que celles provenant de vins parfaitement sains et de fermentation normale.

Alcools d'industrie. — Le commerce offre des alcools d'industrie, de fermentation scientifiquement pure, complètement privés d'odeur, ou d'odeur assez faible pour être très facilement couverte. Ces alcools ne comportent environ que 15 grammes d'impuretés à l'hectolitre. Cette dose tombe parfois au-dessous de 5 grammes, les impuretés représentent donc un dix-millième et demi et tombent même à cinq cent-millièmes. *Les alcools d'industrie sont donc* 20 *fois et jusqu'à* 100 *fois plus purs que les eaux-de-vie du Midi et d'Algérie.*

Alors où se trouve le poison ?

Faut-il ranger parmi les breuvages salutaires (tableaux scolaires) les eaux-de-vie de vins malades, chargées d'impuretés nocives, provenant d'une fermentation languissante, d'un milieu envahi par une quantité de moisissures ?

Relèguera-t-on parmi les poisons l'alcool éthylique pur, livré par l'industrie, avec des traces d'impuretés provenant de fermentations rapides et pures ?

Nous n'avons pas à discuter dans leur détail les emplois de l'alcool d'industrie dans l'alimentation, il s'agit de savoir *s'il y a un avantage hygiénique* à le remplacer par des eaux-de-vie du Midi et d'Algérie. *C'est le but de ce travail.*

On devrait réserver pour la dénaturation les alcools les plus impurs et les plus nocifs, c'est-à-dire les alcools du Midi et de l'Algérie. Si on voulait les livrer à la consommation, ils devraient, tout au moins, subir obligatoirement la rectification. Ce n'est qu'à cette condition que l'hygiène peut en permettre la consommation au même titre que l'alcool d'industrie.

On parlait de ne tolérer que 40 grammes d'impuretés pour les alcools d'industrie, c'était une mesure superflue, puisqu'ils restent bien largement au-dessous de cette limite, souvent à 10 et à 20 grammes.

On *recommandait* en même temps comme hygiéniques des eaux-de-vie qui se trouvent contenir 600, 1 000, et jusqu'à 1 500 grammes d'impuretés.

Nous avons la conviction qu'après avoir lu ce qui précède, la conclusion tirée par nos lecteurs sera tout autre que celle formulée journellement par des publicistes qui prennent parti dans une question dont certains éléments leur échappent.

Les opinions que nous formulons de la façon la plus catégorique ne s'appuient pas sur des documents isolés. Nos résultats sont aussi nombreux qu'ils sont exacts, et plus on multipliera les analyses, plus on fortifiera la valeur de nos conclusions.

RECHERCHES SUR LA NITRIFICATION INTENSIVE ET L'ÉTABLISSEMENT DES NITRIÈRES A HAUTS RENDEMENTS

Par MM. **Müntz** et **Lainé**.

(*Suite*) (1).

De la limite d'enrichissement des nitrières terreuses

Les nitrières, qu'on établissait autrefois à l'aide de matériaux divers, donnaient ordinairement, d'après Boussingault (2), au bout de deux ans d'entretien, d'arrosages et d'additions de matières nitrifiables, 5 kilogrammes de salpêtre brut par mètre cube. On avait ainsi à lessiver des matériaux extrêmement volumineux pour obtenir des quantités minimes de produits élaborés. Dès le début de nos études sur ce sujet, nous nous sommes préoccupés, non seulement de la rapidité de la nitrification, mais aussi de la possibilité d'enrichir ces matériaux en salpêtre afin d'obtenir, dans un même travail d'extraction, des quantités de nitre beaucoup plus considérables. Nous avons donc établi, dans des caisses placées dans un local clos, à une température variant de 24 à 26°, diverses terres aptes à nitrifier, auxquelles nous avons incorporé du sulfate d'ammoniaque, en rajoutant de nouvelles quantités de ce sel à mesure que son azote était transformé en nitrate. En même temps, on maintenait leur humidité constante par des additions d'eau, et on les remuait souvent à l'aide d'un instrument en fer, simulant un labour. Dans cette série de recherches, nous n'avons pas, dès l'origine, abouti à une nitrification rapide. Nous ne pensions pas d'ailleurs, à ce moment, que celle-ci pouvait être aussi active que nous l'avons constaté dans la suite. Aussi, de cette première série, qui a été continuée pendant plus d'un an, ne faut-il retenir que ce qui a trait à la possibilité d'accumuler le nitre dans le sol, et à la fixation de la limite d'enrichissement en nitrate de chaux, à partir de laquelle la marche du phénomène se trouve entravée ou complètement arrêtée.

Les terres mises en expériences avaient été les suivantes :

I. — Terre prélevée sur le sol d'une bergerie du Val-Pendant, près de Presles (Seine-et-Oise). Cette terre, un peu argileuse, sensiblement calcaire, contenait 14,7 °/₀ d'humidité, et par kilogramme :

Azote ammoniacal. .	0,0077 gr.	Azote nitrique. . . .	0,372 gr.	Azote organique. . .	1,637 gr.

Elle était relativement pauvre en humus, ce qui s'explique par ce fait que la bergerie n'était occupée que depuis trois ans :

II. — La même terre, débarrassée des nitrates préexistants par un lavage répété trois fois, avec environ 10 litres d'eau pour 5 kilogrammes de terre. Ressuyée à l'air jusqu'à contenir 14,7 °/₀ d'humidité, elle titrait encore 0,089 gr. d'azote nitrique par kilogramme ;

III et IV. — Du terreau de jardinier formé par la décomposition d'un mélange de fumier de cheval, de feuilles et de terre calcaire, débarrassé des cailloux, bien humide et s'émiettant facilement.

Ce terreau contenait :

Eau	51,50 °/₀	Matières organiques . .	20,83 °/₀	Matières minérales. . (dont 5,87 de carbonate de calcium)	27,67 °/₀

On y a dosé par kilogramme :

Azote nitrique.	0,270 gr.	Azote ammoniacal	0,370 gr.

V. — Un mélange de deux parties de ce terreau pour une de la terre de bergerie.

VI. — Un terreau de jardinier d'une autre provenance contenant :

Eau.	54,57 °/₀	Azote ammoniacal.	0,749 gr. par kilog.
Azote organique	7,899 gr. par kilog.	» nitrique	0,385 »

Ces divers milieux avaient été additionnés de sulfate d'ammoniaque, à raison de 2 grammes par kilogramme. On rajoutait de temps en temps de nouvelles quantités de ce sel en se guidant surtout d'après le dosage de l'azote nitrifié, que l'on faisait assez régulièrement. Voici quelques résultats qui montrent l'enrichissement progressif en nitre (voir le tableau page suivante).

La proportion d'azote nitrifié a donc augmenté graduellement et d'une manière assez régulière, jusqu'à atteindre environ 6 grammes par kilogramme de terre, et ce chiffre a même été dépassé.

L'azote ainsi nitrifié correspond, dans les cas les plus favorables, à environ 44 grammes de nitrate de potasse pur par kilogramme de terre et ce chiffre dépasse ainsi de beaucoup ceux que l'on obtenait autrefois, puisqu'il est presque décuple. Nous voyons déjà, dans ces premières tentatives, la possibilité d'établir des nitrières donnant, dans le même temps, vingt fois plus de salpêtre que dans les nitrières anciennes. Mais nous n'avons pu dépasser un certain enrichissement et même nous avons vu qu'à partir d'une certaine limite ces terres ont eu une tendance très marquée à la déperdition du nitre.

Les causes de cette déperdition sont multiples. Les unes, dans ces expériences, tenaient au mode opératoire lui-même. Les caisses en bois qui contenaient les terres absorbaient une partie importante des éléments solubles, par suite d'une évaporation qui se faisait à travers les parois toujours humides et formaient un milieu très favorable au développement des moisissures, grands consommateurs de nitrate.

Ces moisissures ont également une tendance à se développer au sein même de la terre, surtout lorsque celle-ci est riche en matières organiques et que l'accumulation du nitre est plus grande.

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, Avril **1908**, p. 228.
(2) Boussingault. — *Agronomie, chimie agricole et physiologie*, t. II, p. 43.

	Azote nitrique par kilogramme de terre					
	I	II	III	IV	V	VI
	Terre de bergerie	Terre de bergerie lavée	Terreau	Terreau	Mélange de terreau et de terre de bergerie	Autre terreau
	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes
1er Mars 1905	0,372	—	—	—	—	—
11 Mars	0,368	—	0,270	0,270	0,301	—
27 Mars	0,456	—	0,445	0,303	0,426	—
20 Avril	0,504	—	0,468	0,256	0,440	—
6 Mai	0,501	—	0,631	0,308	0,539	—
13 Mai	—	0,089	—	—	—	—
30 Mai	0,648	0,295	0,822	0,501	0,719	
3 Juin	—	—	—	—	—	0,385
7 Juin	0,918	0,468	1,226	0,822	1,008	
15 Juin	1,207	0,841	1,451	1,702	1,400	0,648
24 Juin	1,451	1,104	1,836	1,573	1,740	0,802
3 Juillet	1,637	1,335	1,984	1,746	2,170	1,072
12 Juillet	1,733	1,676	2,151	2,119	1,977	1,181
26 Juillet	2,131	2,061	2,446	2,311	2,519	2,765
8 Août	0,504	2,285	2,748	2,606	3,005	1,875
29 Septembre	3,042	2,800	3,274	2,760	3,466	1,938
26 Octobre	3,198	2,684	3,042	2,976	3,852	2,016
6 Novembre	3,530	2,966	3,082	3,198	3,864	2,492
16 Novembre	3,916	3,062	3,800	3,788	4,468	3,042
23 Novembre	3,916	3,158	4,288	—	4,584	3,042
1er Décembre	4,026	3,362	4,258	3,940	4,810	3,476
3 Janvier	4,622	3,904	4,160	4,456	5,136	3,582
15 Février	5,104	5,136	5,585	5,104	6,356	4,109
10 Mars	5,361	4.219	5,650	6,227	6,259	5,393
23 Juin	6,324	5,040	5,650	5,874	6,264	4,301

La prédominance des moisissures est combattue par l'activité des ferments nitriques qui, en présence d'une quantité convenable d'ammoniaque, se multiplient et prennent la place des organismes concurrents. Il y a donc un équilibre que l'on arrive à maintenir en faveur des ferments nitrificateurs, en leur fournissant régulièrement des sels ammoniacaux. C'est ce qui n'a pas toujours été fait dans ces premières expériences, ce qui explique l'irrégularité dans l'accroissement du nitre.

Les ferments nitrificateurs n'ont pas seulement besoin d'azote ammoniacal pour élaborer les nitrates ; il leur faut aussi une base terreuse ou alcalino-terreuse qui se combine à l'acide azotique formé ; or, la nitrification s'était poursuivie dans nos terres jusqu'à la destruction complète du carbonate de chaux, puis elle s'est arrêtée, laissant le champ libre aux organismes destructeurs du nitre. Ce fait s'est produit en novembre 1905 ; à cette époque, on a constaté, non seulement un arrêt dans la formation du nitre, mais aussi la disparition partielle de celui qui était déjà accumulé.

Par un apport de carbonate de chaux, on a provoqué un nouveau départ de la nitrification, mais il n'en reste pas moins vrai que les ferments ont perdu, pendant ce temps d'arrêt, une partie de la prédominance qu'ils avaient acquise.

Une autre cause de ralentissement de la nitrification, et par conséquent aussi, une circonstance favorable à la dénitrification, c'est l'enrichissement en nitrate qui a fini par atteindre une valeur maxima. Dans des expériences ultérieures, on a pu éviter en grande partie ces inconvénients.

Une autre cause a contribué à ralentir la nitrification ; à mesure que les terres, et surtout les terres de bergerie, s'enrichissaient en nitrates, leurs propriétés physiques se modifiaient. Elles avaient de plus en plus tendance à s'agglomérer, à se prendre en pâte, bien que l'on ait pris soin de ne pas changer le taux de leur humidité.

Malgré les imperfections que nous signalons dans la façon dont l'expérience a été conduite, l'accumulation de l'azote nitrifié a été considérable. Si, au lieu de considérer le nitre formé par rapport au poids de la terre, nous l'évaluons par rapport à la quantité de liquide que ces terres contiennent, nous nous trouvons en présence de solutions extrêmement concentrées, puisque nous avons :

	Poids d'azote nitrique par kilogramme de terre	Quantité d'eau dans 100 grammes de terre	Poids d'azote nitrique par litre d'eau	Nitrate de potasse par litre d'eau
	grammes	grammes	grammes	grammes
Terre No I.	6,324	17,90	53,3	254,6
» No II.	5,136	15,55	33,0	238,1
» No III.	5,650	49,8	11,3	81,5
» No IV.	6,227	50,05	12,4	89,4
» No V.	6,356	36,65	17,3	124,8
» No VI.	5,393	51,40	10,5	75,7

Ce sont là des liquides très chargés de nitrates. Il est vrai que, dans ce calcul, nous admettons, suivant un usage anciennement adopté, surtout par Boussingault, que c'est à du nitrate de potasse que nous avons affaire. En réalité, il n'en est pas ainsi, et dans ces terres, comme dans tous les cas de nitrification naturelle, c'est du nitrate de chaux, presque exclusivement, qui se produit. En calculant l'azote nitrique obtenu dans ces recherches, à l'état de nitrate de calcium, nous aurons :

	Nitrate de calcium par litre d'eau		Nitrate de calcium par litre d'eau
	grammes		grammes
Terre N° I	206,7	Terre N° IV	72,6
» N° II	193,3	» N° V	101,3
» N° III	66,2	» N° IV	61,5

Les concentrations auxquelles les nitrières peuvent parvenir sont donc considérables.

Dans une nouvelle série d'expériences, nous avons cherché à éviter les causes de ralentissement et de déperdition que nous signalons plus haut.

Cette série a été mise en train le 5 janvier 1906, dans le but de rechercher la limite d'enrichissement en nitrates, de déterminer l'influence de la proportion d'eau sur cette limite et de fixer en même temps la rapidité de la marche de la nitrification.

Les caisses qui contenaient les terres étaient pesées tous les jours et par l'eau d'arrosage on ramenait leurs poids à sa valeur primitive, c'est-à dire à leur humidité normale. On évitait ainsi la dessiccation, qui est aussi une cause de déperdition de nitrates, car elle met les ferments nitriques en état d'infériorité vis-à-vis des dénitrificateurs plus résistants à la dessiccation. A chacune de ces opérations on faisait un labour et un brassage.

Nous avons employé la série de 5 terres diverses déjà précédemment décrites. Au début de l'expérience, ces terres contenaient :

	Humidité	Azote ammon[cal] par kilog.	Azote nitrique par kilog.		Humidité	Azote ammon[cal] par kilog.	Azote nitrique par kilog.
	°/₀	grammes	grammes		°/₀	grammes	grammes
I. Terre de jardin	21,85	0,028	0,253	IV. Terre argileuse	16,20	0,112	0,146
II. » silico-calcaire	15,42	0,021	0,189	V. » calcaire	12,59	0,028	0,113
III. Terreau	53,90	0,021	0,344				

On y a ajouté du sulfate d'ammoniaque de trois jours en trois jours pour maintenir la proportion de 0,200 gr. d'azote ammoniacal par kilogramme. Mais, à partir du 19 janvier, on a porté cette proportion à 0,400 gr. Il y avait donc constamment un excès de sel ammoniacal, et on l'a maintenu à ce taux pendant toute la durée de l'expérience. Les terres étaient placées dans une chambre à 26°.

L'expérience a été ainsi continuée sans interruption jusqu'au 12 août, soit pendant 6 mois. De temps en temps, on procédait au dosage des nitrates. Voici les résultats qui ont été ainsi obtenus :

	Azote nitrique par kilogramme de terre				
	I	II	III	IV	V
	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes
20 Février	0,963	0,976	2,106	0,719	0,783
22 Mars	1,656	1,900	2,985	1,374	1,258
24 Avril	2,735	4,032	4,719	2,388	2,902
23 Mai	4,879	4,686	6,741	4,141	4,045
23 Juin	5,489	4,719	9,279	5,168	4,301
2 Août	5,682	4,815	10,657	5,104	4,141

Nous voyons la marche de la nitrification se poursuivre activement, puis tout d'un coup, se ralentir pour s'arrêter presque complètement dans presque toutes ces terres. La limite d'enrichissement semblait donc être atteinte. Le terreau seul continuait à s'enrichir, ce qu'il faut attribuer sans aucun doute à la forte proportion d'eau qu'il renferme. Dans celle-ci, en effet, le nitrate se trouve à l'état de solution moins concentrée que dans les autres et la nitrification peut se poursuivre. Si nous examinons cet état de concentration, au dernier dosage, nous trouvons :

	I	II	III	IV	V
	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes
Azote nitré par kilogramme de terre	5,682	4,815	10,657	5,104	4,141
Equivalent à nitrate de chaux	33,28	28,20	62,42	29,89	24,25
Eau de terre °/₀	21,85	15,42	53,90	16,20	12,59
Nitrate de chaux par litre d'eau de la terre	152,3	183,00	115,8	184,5	192,6

Ce sont donc, en réalité, les terres les moins humides qui contiennent les solutions les plus concentrées de nitrate de chaux ; mais, dans celles-ci, la limite semble être atteinte. Dans la terre II, avec 15 % d'humidité, la nitrification est à peu près arrêtée à partir du 23 mai. Les terres IV et V n'ont pas continué à nitrifier et même une petite quantité de nitrate formé a disparu.

Ces 3 terres, qui contiennent 18 à 19 % de nitrate de calcium dans l'eau qui les imprègne, ne nitrifient donc plus et sont arrivées à la limite de saturation que nous pouvons fixer à ce chiffre. La terre de jardin I, avec 21,85 % d'eau, continue encore à nitrifier, quoique avec plus de lenteur. Il n'y a, en effet, que 15 % de nitrate de calcium dans l'eau qui l'imprègne et elle n'a pas atteint sa limite. Quant au terreau, avec 54 % d'eau, il nitrifie encore d'une manière très sensible, puisque la proportion de nitrates que renferment les liquides qui le baignent n'atteint pas encore 12 %.

On constate donc, d'une façon très nette, l'arrêt de la nitrification à un point déterminé de concentration du nitrate dans l'eau du sol.

Dans leurs recherches, MM. Boullanger et Massol (1) avaient trouvé qu'à partir de 12 grammes par litre le nitrate de chaux arrêtait la nitrification dans les milieux liquides. Dans les expériences que nous venons de relater, nous avons obtenu un enrichissement beaucoup plus grand, puisqu'il a été de 180 à 190 grammes par litre. Les milieux terreux se montrent donc très favorables à l'accumulation du nitrate dissous dans l'eau qui les imprègne.

Avec la concentration que nous obtenons, le lessivage peut donner des solutions chargées en nitre incomparablement plus que ne l'étaient celles que l'on obtenait avec les anciennes nitrières, et, par suite, les frais d'évaporation sont réduits au minimum.

Y a-t-il lieu, dans la pratique, de pousser l'enrichissement jusqu'à ses dernières limites ? Nous ne le pensons pas, car lorsqu'on en approche, les phénomènes de nitrification se ralentissent et on perd en temps ce qu'on gagne en concentration. Il serait logique de s'arrêter au point où le ralentissement commence à s'accentuer.

Ayant suivi la nitrification pas à pas, nous avons pu voir que, s'il y a dans la première période une accélération, il y a dans la dernière un ralentissement attribuable à l'enrichissement des liquides en nitrates.

Ce fait ressort clairement du tableau suivant, dans lequel nous avons calculé, aux diverses périodes, la tranformation journalière d'azote ammoniacal en azote nitrique :

	Azote nitrifié par jour et par kilogramme				
	I	II	III	VI	V
	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes
1re période du 5 janvier au 20 février . .	0,015	0,017	0,038	0,012	0,015
2e » 20 février au 22 mars . .	0,023	0,031	0,029	0,022	0,019
3e » 22 mars au 24 avril . .	0,032	0,065	0,052	0,031	0,050
4e » 24 avril au 23 mai . . .	0,074	0,022	0,069	0,061	0,039
5e » 23 mai au 23 juin . . .	0,020	0,001	0,082	0,033	0,008
7e » 23 juin au 2 août . . .	0,005	0,002	0,034	—	—

A chacune des terres, correspond donc une période d'intensité nitrifiante maxima, qui arrive d'autant plus vite que la terre est moins humide. Cette intensité maxima a correspondu, pour les diverses terres, aux quantités suivantes de nitrate de calcium en dissolution dans les liquides du sol :

	I	II	III	IV	V
	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes
Nitrate par litre d'eau	134	151	101	150	136

C'est donc entre 130 et 150 grammes que la nitrification a commencé à se ralentir dans les terres. Pour le terreau, c'est déjà à 100 grammes par litre que cet effet s'est fait sentir.

On a donc intérêt à exploiter les nitrières au point où elles commencent à se ralentir, afin d'avoir, en un temps donné, le maximum de produits nitrifiés.

Dans cette période d'intensité maxima, on a obtenu journellement les quantités suivantes d'azote oxydé et de nitrate de chaux produit par kilogramme de terre :

	I	II	III	IV	V
	grammes	grammes	grammes	grammes	grammes
Azote oxydé par jour	0,074	0,065	0,082	0,0605	0,050
Nitrate de chaux produit par jour. . . .	0,433	0,381	0,481	0,354	0,293

Ces intensités de nitrification sont donc assez variables d'une terre à l'autre, et c'est dans le terreau, et ensuite dans la terre de jardin, c'est-à-dire dans les milieux les plus riches en matériaux organiques, qu'elle est arrivée à son maximum.

(1) *Ann. de l'Institut Pasteur*, **1903**, p. 514.

Dans une autre expérience, une terre de bergerie contenant 22,54 % d'eau a été placée dans une caisse à la chambre à 24°. On y introduit, à l'état de sulfate, 0,2 gr. d'azote ammoniacal par kilogramme, quantité qu'on a maintenue pendant 20 jours et qu'on a ensuite portée à 0,400 gr. jusqu'à la fin de l'expérience. Cette terre de bergerie était déjà préalablement en pleine nitrification.

Voici les résultats du dosage de l'azote nitrifié :

	Azote nitrique par kilog.		Azote nitrique par kilog.
	grammes		grammes
Le 6 janvier 1906, au début de l'expérience.	1,022	Le 24 avril	6,998
Le 31 janvier	1,509	Le 3 juin	7,704
Le 20 février	2,979	Le 2 août	7,094
Le 22 mars	4,959		

La nitrification s'est arrêtée lorsque la concentration des liquides du sol a été de 200,6 gr. de nitrate de chaux par litre. Elle a donc dépassé quelque peu sous ce rapport les terres dont nous avons parlé précédemment ; mais, à partir de ce moment, non seulement le nitre a cessé de se former, mais sa proportion a sensiblement décru. C'est un fait que nous avons observé d'une façon générale, qu'au point où le maximum est atteint, le nitre ne se maintient pas intégralement, mais tend à diminuer, dès que les organismes nitrifiants cessent d'agir, soit par suite de manque d'ammoniaque, soit par suite de la concentration du nitre formé.

Dans le fonctionnement des nitrières, on doit donc grandement se préoccuper de remplir toujours les conditions qui permettent aux ferments nitrificateurs de manifester toute leur vitalité. Aussi ne faut-il pas négliger de les exploiter aussitôt qu'elles sont parvenues à leurs limites d'enrichissement.

C'est à la fois une économie des nitrates formés et une économie de temps, car on évite ainsi la période de ralentissement final Peut-on éviter aussi la lenteur de la période de mise en train de la nitrière, où une perte de temps importante résulte de la faible activité du début ? Nous avons examiné ce dernier point en nous demandant si les matériaux d'une nitrière épuisés par la lixiviation, c'est-à-dire débarrassés du nitre, mais peuplés d'organismes nitrificateurs déjà tout développés, étaient aptes à poursuivre leur nitrification active sur les sels ammoniacaux qu'on mettrait à leur disposition.

Cette question est d'une importance considérable pour l'établissement des nitrières, car, si les matériaux primitifs peuvent être employés à plusieurs reprises ou même indéfiniment, il en résulte une économie notable, et les opérations peuvent se succéder sans interruption aussitôt après que le nitre formé a été extrait.

Nous venons de voir un exemple de terre qui, après lavage, a nitrifié les sels ammoniacaux avec autant d'énergie qu'avant le lavage et qui est ensuite parvenue aux mêmes limites extrêmes d'enrichissement en salpêtre. Nous avons confirmé cette expérience par la suivante, dont les résultats sont plus clairement concluants.

Les terres dont il vient d'être question, parvenues à un très grand degré d'enrichissement, ont été lessivées méthodiquement pour l'extraction du nitre.

Ces terres épuisées ont été mises à se ressuyer et ont été amenées à l'état d'humidité qu'elles avaient précédemment. Celles qui manquaient de carbonate de chaux ont été mélangées de calcaire.

On les a remises en nitrification, en les additionnant méthodiquement de sulfate d'ammoniaque ; on y a dosé l'azote nitrique formé ; voici les résultats obtenus (1) :

	Azote nitrique par kilogramme			
	II	III	IV	V
	grammes	grammes	grammes	grammes
13 octobre 1906 (mise en train)	0,200	0,051	0,097	0,041
6 novembre	1,605	2,401	1,708	1,329
3 décembre	3,159	3,146	2,940	2,722

Pendant cette période de cinquante et un jours, l'azote nitrifié par 24 heures et par kilogramme a donc été :

	Azote nitrique formé par 24 heures et par kilogramme		Azote nitrique formé par 24 heures et par kilogramme
	grammes		grammes
II	0,0578	IV	0,0557
III	0,0607	V	0,0526

(1) On n'a conservé que les terres II, III, IV et V des cinq terres types qui nous ont souvent servi dans les expériences précédentes.

Ces chiffres sont comparables à ceux qu'elles donnaient primitivement pendant leur période de nitrification la plus intensive. On peut donc se servir des matériaux d'une nitrière dont le salpêtre a été enlevé par le lavage pour en faire une nouvelle nitrière, par une simple addition de sels ammoniacaux. On évite ainsi la longue période de mise en train qui peut durer un mois et plus. En outre, en opérant ainsi, on n'est pas astreint à éliminer par le lessivage les dernières traces de nitrates, qui ne sont pas perdues, puisqu'elles servent à l'enrichissement de la nouvelle nitrière.

Substitution de la tourbe a la terre et au terreau

Après avoir constaté le rôle utile des matériaux organiques dans la nitrification intensive, nous avons pensé que la tourbe, qui en est constituée presque exclusivement, pourrait faire un bon support de nitrification.

Au lieu d'opérer sur diverses terres et sur le terreau de jardinier, comme nous l'avons fait dans les précédentes recherches, nous nous sommes adressés à la tourbe, dont nous avions reconnu l'aptitude particulière à servir de milieu nitrifiant. Nous avons employé :

1° Une tourbe compacte de l'Yonne, contenant 57,93 °/₀ d'eau ;
2° Une tourbe mousseuse de l'Yonne, contenant 68,26 °/₀ d'eau ;
3° Une tourbe litière de Hollande, contenant 59,60 °/₀ d'eau.

Ces tourbes avaient reçu par kilogramme 100 grammes de craie de Meudon, 5 grammes de phosphate de chaux et 1 gramme de sulfate de potasse et, en outre, pour les ensemencer, 50 grammes de terre de jardin. On les a additionnées de sulfate d'ammoniaque, que l'on remplaçait au fur et à mesure de la nitrification.

Le 9 avril 1906, elles ont été mises en observation on y a dosé :

	Azote nitrique par kilogramme		
	Tourbe compacte	Tourbe mousseuse	Tourbe litière
	grammes	grammes	grammes
Le 28 avril	2,122	2,542	3,004
Le 23 mai	3,749	3,839	4,206
Le 2 août	10,721	8,442	9,983

Ces tourbes se sont donc enrichies considérablement en nitrates et la rapidité de la nitrification a été notablement supérieure à celle de terres que nous avions précédemment employées, même à celle du terreau. Si nous envisageons, en effet, la période écoulée entre le 23 mai et le 2 août, nous constatons qu'il y a eu pendant toute la durée de cet intervalle une nitrification journalière correspondant à :

	Tourbe compacte	Tourbe mousseues	Tourbe litière
	grammes	grammes	grammes
Azote nitrifié par jour	0,099	0,065	0,081
Soit nitrate de chaux fourni par jour	0,580	0,381	0,475

En continuant à y introduire des sels ammoniacaux, leur enrichissement est arrivé aux chiffres suivants :

	Tourbe compacte	Tourbe mousseuse	Tourbe litière
	grammes	grammes	grammes
Azote nitrique par kilogramme	11,460	11,813	10,914
Equivalent à nitrate de chaux	67,1	69,11	63,86

Et ce n'était pas encore là la limite de l'enrichissement.

On voit donc que la tourbe peut constituer des nitrières plus actives que celles fournies par de la terre et même du terreau. Comme elle constitue une matière première de nulle valeur marchande, elle pourra être substituée avec un grand avantage aux matériaux qui étaient habituellement utilisés pour la constitution des nitrières.

C'est à la tourbe que nous nous sommes adressés de préférence pour en faire le support de la nitrification intensive, et c'est elle qui doit former la base des nitrières à hauts rendements.

Nitrification des matières organiques

Dans tous les essais précédemment décrits, nous avons envisagé exclusivement la production des nitrates en partant de l'ammoniaque et de ses combinaisons salines. Autrefois, dans les nitrières naturelles et artificielles, les matériaux nitrifiables étaient constitués par des substances organiques, déchets de la vie animale ou végétale. M. Schloesing avait déjà remarqué que les sels ammoniacaux ni-

trifiaient énergiquement (1). Des recherches de M. Omeliansky (2) ont établi que l'azote organique, pour passer à l'état d'azote nitrique, devait être, au préalable, transformé en ammoniaque. C'est pour cette raison que nous nous sommes adressés aux sels ammoniacaux pour obtenir des nitrifications intensives. Mais il y avait lieu de voir s'il était indispensable, pour les actions rapides que nous avions en vue, de recourir à l'ammoniaque toute formée, ou si l'on pouvait, pour le même but, employer des matériaux organiques qui, produisant rapidement de l'ammoniaqne au sein de la terre, fourniraient ainsi une forme de l'azote facilement nitrifiable.

Les ferments qui transforment ces matières organiques azotées en ammoniaque sont nombreux au sein de la terre. On peut même dire que toutes les fermentations qui concourent à la destruction de la matière carbonée y aboutissent presque toujours.

MM. Müntz et Coudon (3) ont étudié cette fermentation ammoniacale et en ont montré la généralité dans les phénomènes naturels. Celles de ces matières azotées qui sont les plus facilement transformables en ammoniaque, sont également les plus aptes à fournir des nitrates. MM. Müntz et Girard (4) ont montré qu'il y a de grandes différences de rapidité dans la transformation des divers engrais en nitrates lorsqu'ils sont incorporés à la terre et qu'en général, le pouvoir fertilisant des engrais organiques azotés avait un rapport étroit avec l'intensité de leur nitrification. Ils ont vu ainsi que certains de ces engrais nitrifiaient presque aussi rapidement que les sels ammoniacaux eux-mêmes et produisaient par suite une action analogue sur l'augmentation des récoltes. Ces constatations nous ont fait penser que ces matériaux azotés seraient susceptibles, au même titre que les sels ammoniacaux, de se prêter à la nitrification intensive et de fournir en un court temps des matériaux salpêtrés assez riches pour une exploitation avantageuse.

A ce point de vue, nous avons particulièrement examiné le sang desséché et les urines humaines et animales, dont on peut constater l'effet actif sur la végétation. Nous avons donc établi des nitrières terreuses, dans lesquelles nous avons employé ces matières en remplacement du sulfate d'ammoniaque.

Si, en effet, à un moment donné, les nitrates commerciaux peuvent manquer, il se peut aussi que les sels ammoniacaux, dont la production est, à l'heure qu'il est, limitée, ne se trouveraient pas sur le marché en suffisance pour la fabrication de grandes masses de salpêtre. Les matériaux organiques, dont nous venons de parler, pourraient alors remplacer les sels ammoniacaux et fournir ainsi un appoint important. En effet, les déchets laissés par le corps des animaux, ainsi que les matières excrémentielles fournies par la vie animale, correspondent à des quantités d'azote énormes.

Pour étudier cette question, nous avons incorporé à des nitrières de ces produits azotés, en les remplaçant à mesure de leur transformation en nitre, afin d'arriver à un enrichissement suffisant.

Une première expérience a été faite sur une terre silico-calcaire, prélevée au mois de décembre, sous la neige, et où les ferments étaient par conséquent engourdis.

Cette terre contenait 12,34 % d'humidité. Elle a été additionnée de quantités variables de sang desséché.

Le n° 1 a reçu par kilogramme 4,448 gr. de sang desséché correspondant à 0,5 d'azote.
Le n° 2 a reçu par kilogramme 8,897 de sang desséché correspondant à 1 gramme d'azote.
Le n° 3 a reçu par kilogramme 17,794 gr. de sang desséché correspondant à 2 grammes d'azote.
Le n° 4 a reçu par kilogramme 44,484 gr. de sang desséché correspondant à 5 grammes d'azote.
Ces lots, mis en train le 13 décembre 1905, ont été examinés le 22 décembre.
Les quantités d'azote nitrifié étaient les suivantes :

1	2	3	4
0,033 gr.	0,050 gr.	0,087 gr.	0,019 gr. (dénitrification)

La proportion d'azote nitrifié était donc très minime et ne répondait pas au but poursuivi. Dans le n° 4 même, il s'est produit une destruction du nitrate préexistant dans la terre. Cet insuccès s'expliquait par l'apparition des moisissures qui avaient envahi les terres.

L'expérience a donc été arrêtée ; elle a montré qu'il ne suffisait pas d'additionner du sang desséché à de la terre pour la transformer en nitrière active ; que des précautions spéciales étaient nécessaires pour empêcher l'envahissement par des organismes antagonistes des ferments nitrificateurs, et dont le développement est favorisé par la présence de la matière organique altérable que nous avons introduite dans la terre.

Nous nous sommes alors adressés à du terreau déjà en pleine nitrification, peuplé d'organismes vivaces susceptibles de prendre le dessus, et contenant 53,90 % d'eau. On y a incorporé 17,794 gr. de sang desséché, soit 2 grammes d'azote organique par kilogramme de terre.

L'expérience a été instituée le 28 décembre 1905, dans une salle chauffée à 24°. Le 3 janvier suivant, c'est-à-dire 6 jours après, le milieu contenait de notables quantités d'ammoniaque. L'azote nitrique formé était de 0,302 gr.

A partir de ce moment, on a rajouté du sang desséché à mesure de sa nitrification, de façon à maintenir environ 2 grammes d'azote organique par kilogramme de terre.

(1) *Comptes Rendus*, t. CIX, page 423.
(2) *Archives des Sciences Biologiques de Saint-Pétersbourg*, t. VII, n° 3 (juillet 1899).
(3) *Comptes Rendus*, t. CXVI, p. 395 et *Annales Agronomiques*, t. XIX, page 209.
(4) *Comptes Rendus*, t. CXII, p. 1458 et *Annales Agronomiques*, t. XVII, page 289.

Voici la marche de l'enrichissement en nitrates :

	Azote nitrique par kilog.		Azote nitrique par kilog.		Azote nitrique par kilog.
	grammes		grammes		grammes
13 janvier	0,847	14 février	2,320	23 mai	4,398
25 »	1,666	22 mars	3,582	16 juin	4,815
6 février	2,022	24 avril	4,205		

A ce moment, on a arrêté l'expérience, quoique l'enrichissement ne fût pas arrivé à sa dernière limite. On avait ainsi obtenu une accumulation comparable à celle que donnait le sulfate d'ammoniaque lui-même. En effet, 4,815 gr. d'azote nitrifié correspondent à une quantité de nitrate de potasse de 34,7 gr. par kilogramme de terreau.

Une terre de bergerie, déjà en nitrification, alimentée de la même manière en sang desséché, s'est également enrichie graduellement pour aboutir à 2,921 gr. d'azote nitrique par kilogramme.

Une autre expérience a été faite sur du terreau contenant 43,9 d'humidité, graduellement additionné de sang desséché.

Elle a été commencée le 24 janvier. On a trouvé :

	Azote nitrifié		Azote nitrifié		Azote nitrifié
	grammes		grammes		grammes
6 février	0,783	13 mars	2,478	23 mai	3,659
20 »	1,220	24 avril	3,184	23 juin	4,430

Nous avons donc la possibilité d'établir des nitrières intensives en substituant le sang desséché au sulfate d'ammoniaque.

Il convient pourtant d'ajouter que, dans les mêmes conditions, le sulfate d'ammoniaque a nitrifié plus activement et a ainsi gardé une assez grande supériorité. A la rigueur, on peut donc employer une matière azotée très altérable, comme le sang, mais en se gardant de l'envahissement par des moisissures, et en se contentant d'une activité moindre et d'un enrichissement moins accentué.

Nous avons essayé également l'urine humaine et l'urine de cheval, préalablement putréfiées, c'est-à-dire contenant une bonne partie de leur azote à l'état ammoniacal.

On les a incorporées à une terre de bergerie en bonne marche de nitrification, en en ajoutant graduellement à mesure de l'oxydation de l'azote qu'elle renfermaient. Ces expériences commencées le 6 janvier 1906, ont été arrêtées le 23 juin. A ce moment, le milieu contenait, par kilogramme.

	Avec urine humaine	Avec urine de cheval
	grammes	grammes
Azote nitrifié par kilogramme	3,049	3,916

Ici encore, nous constatons un enrichissement bien supérieur à celui des anciennes nitrières, et permettant de compter sur l'emploi de ces produits pour l'obtention des nitrates. Cependant, là aussi, les quantités nitrifiées sont toujours notablement inférieures à celles que donne le sulfate d'ammoniaque, et c'est à ce dernier produit qu'il convient de donner la préférence. Ce n'est que dans le cas où il viendrait à manquer ou encore pour des raisons d'économie qu'on pourrait employer les matériaux azotés que nous venons d'examiner.

D'autres engrais azotés : corne torréfiée, viande desséchée, déchets de laine, etc., nous ont donné des résultats moins avantageux, que nous ne relatons pas ici.

En résumé, si le sulfate d'ammoniaque est le plus favorable des matériaux azotés à la production intensive des nitrates, on peut cependant s'adresser directement aux résidus de la vie animale pour la création de nitrières à action rapide.

Mais est-ce à dire qu'il faille renoncer à employer pour la production intensive du nitre les nombreux composés azotés que nous voyons réfractaires à la nitrification ? Non, car leur transformation en ammoniaque est possible, et ils peuvent ainsi devenir indirectement aptes à l'enrichissement des nitrières.

On n'est donc pas limité au sulfate d'ammoniaque actuellement en circulation, puisqu'on a la possibilité d'obtenir ce produit en partant des composés azotés les plus divers qu'on peut se procurer en abondance.

Nous devons examiner la question de l'approvisionnement en sels ammoniacaux en vue de l'obtention du nitre. A l'heure actuelle, ils n'existent qu'en quantité réduite.

En outre, l'industrie a augmenté sa consommation d'une façon considérable par suite de l'extension des procédés Schlœsing et Solvay pour la fabrication de la soude. Le surplus est utilisé par l'agriculture et ne suffit pas à ses besoins.

En vue de l'obtention du nitre, il y a lieu de chercher dans quelle mesure les sources auxquelles nous demandons aujourd'hui l'ammoniaque sont susceptibles d'être multipliées.

Les matières premières qu'on peut employer sont des déchets animaux ou végétaux divers: os, déchets de laine, de peaux, de cuir, cornes, vinasses de betteraves, dont on peut extraire l'ammoniaque par la distillation sèche. Le traitement des vidanges constitue une industrie plus importante, mais qui tendra de moins en moins à jouer un rôle par suite de la généralisation du système du tout à l'égout dans les grandes villes.

La source de beaucoup prédominante, c'est la distillation de la houille. On s'est borné longtemps à recueillir l'eau ammoniacale qui se forme pendant la distillation pour la fabrication du gaz d'éclairage. Aujourd'hui, il y a une tendance à étendre cette récupération. On s'est appliqué à recueillir l'ammoniaque contenue dans les gaz qui se produisent dans la fabrication du coke industriel, et qui était autrefois perdue. On commence aussi à traiter dans le même but le gaz des hauts-fourneaux.

Dans ces industries, le rendement est à peu près de 10 kilogrammes de sulfate d'ammoniaque par tonne de houille mise en œuvre. Or, les houilles grasses renferment de 1 à 1,5 % d'azote ; c'est donc au moins les 4/5 de cet élément qui sont encore perdus. D'après les analyses de M. Foster (1), de M. Schilling (2), 50 à 80 % de l'azote de la houille se retrouvent dans le coke à un état qui n'a pas encore été déterminé. C'est là la cause principale des faibles rendements en ammoniaque de la distillation sèche.

Lorsqu'on brûle la houille au gazogène, dans un mélange d'air et de vapeur d'eau, en proportions telles qu'on ait 2 tonnes de vapeur d'eau par tonne de houille gazéifiée, la température de combustion est abaissée vers 500° et la présence de la vapeur d'eau favorise la transformation de l'azote en ammoniaque. C'est là le principe de la méthode de M. Mond (3) qui est arrivé à retirer de la houille 50 % de l'azote qu'elle contient.

L'ammoniaque pourrait donc être le sous produit de toutes les industries où l'on fait une consommation importante de houille et être ainsi produite en grandes quantités.

Une source illimitée d'azote, c'est l'atmosphère. On est parvenu récemment à fixer cet azote libre sur les carbures alcalino-terreux, pour produire la cyanamide de calcium. Il y a là le moyen de créer des quantités illimitées d'azote combiné, susceptible d'être transformé en ammoniaque et ultérieurement en nitrate.

Mais, pour en revenir à l'azote tout combiné que nous avons à notre disposition, outre les produits que nous avons signalés plus haut, nous en trouvons en qnantités presque illimitées dans la tourbe, qui forme des gisements de grande étendue et qui, à l'état sec,renferme jusqu'à 2 et même 3 % d'azote combiné à la matière carbonée. L'idée de l'utiliser pour l'industrie chimique est déjà aucienne, mais elle ne s'est guère répandue en France

Mais d'autres pays, l'Allemagne notamment, ont fait des efforts dans ce sens, et des établissements industriels mettent en œuvre la tourbe pour en retirer du coke, des goudrons, de l'acide pyroligneux, de l'alcool méthylique, etc., et en outre un gaz combustible plus ou moins éclairant.

Mais, comme dans la distillation de la houille, les rendements en ammoniaque obtenus par la distillation sèche sont très faibles. Industriellement, ils ne dépassent pas 10 kilogrammes de sulfate d'ammoniaque par tonne de houille (4). C'est donc à peine 1/10 de l'azote existant qui est récupéré.

De notre côté, en distillant des tourbes compactes de la Somme, nous avons obtenu les résultats suivants :

	I	II
	grammes	grammes
Azote existant dans la tourbe	2,03	2,03
Azote retrouvé dans les eaux ammoniacales	0,392	0,378

On comprend qu'avec ces faibles rendements on n'ait, jusqu'à présent, regardé que comme secondaire l'extraction, à l'état de sels ammoniacaux, de l'azote de la tourbe. Dans la distillation sèche, telle qu'on la pratique, le coke qui constitue environ 1/3 de la tourbe mise en œuvre retient en combinaison de grandes quantités d'azote.

Nous avons, en effet, trouvé en moyenne dans les cokes obtenus de tourbes de la Somme, 1,28 % d'azote. C'est là une des causes du faible rendement en ammoniaque.

Dans des essais déjà anciens, on avait essayé d'extraire l'azote de la tourbe à l'état d'ammoniaque, en faisant intervenir la vapeur d'eau à température modérée (de Molon, Lencauchez, etc.). On a aussi préconisé la combustion de la tourbe en présence d'un mélange d'air et de vapeur d'eau (Woltereck).

De notre côté, nous avons opéré la combustion totale de la tourbe par la vapeur d'eau surchauffée. Les résultats ont alors été tout autres que ceux que nous avaient donné la distillation sèche, et la presque totalité de l'azote de la tourbe a été retrouvée à l'état d'ammoniaque, comme le montrent les chiffres suivants :

	I	II
	grammes	grammes
Azote existant dans la tourbe	2,03	2,03
Azote retrouvé dans les eaux ammoniacales	1,740	1,612

(1) *Chemic. Soc.*, **1883**.
(2) *Industrie des Steinkohlentheers und des Ammoniaks*, **1888**.
(3) *Soc. Chem. Ind.*, **1889**, 505.
(4) Hausding. — *Handbuch der Torfgewinnung und Torfwertung.*

Pour que ces rendements soient obtenus, le charbon de coke doit avoir été entièrement oxydé par la vapeur d'eau ; on produit ainsi le mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène qu'on nomme dans l'industrie le gaz à l'eau et qui vient s'ajouter aux gaz hydrocarbonés fournis au début du chauffage.

Cette opération a donc pour effet de donner la plus grande partie de l'ammoniaque correspondant à l'azote de la tourbe. Elle fournit en outre les goudrons et les autres produits pyrogénés de la distillation. Le coke est transformé en gaz combustible. Elle exige une plus grande quantité de chaleur, mais celle-ci peut être fournie par la tourbe elle-même et par les gaz produits. Quoi qu'il en soit, nous avons là la possibilité d'extraire de la tourbe, sous forme d'ammoniaque utilisable, l'azote inerte qu'elle renfermait.

Les tourbières ne se rencontrent que dans les pays à climat humide, à étés tempérés, conditions indispensables à la croissance des végétaux dont elles tirent leur origine. Aussi ne trouve-t-on la tourbe en quantités notables que dans les pays du Nord, comme la Suède et la Norvège, la Russie, l'Allemagne du Nord, la Hollande, l'Irlande, le nord de la France, ou bien à des altitudes plus élevées, dans les montagnes des régions à climat plus chaud.

La tourbe est formée par la décomposition des végétaux au sein de l'eau. Ces plantes forment un feutrage épais qui retient l'eau ; elles se décomposent par leur base, tandis qu'elles continuent à croître par le sommet à la faveur de l'humidité. La tourbière s'accroît ainsi peu à peu en épaisseur et atteint un niveau supérieur à celui des terrains environnants.

On distingue, suivant leur situation, les tourbières de montagne, les tourbières de plaines et les tourbières de vallées. Ce sont les tourbières de plaines qui occupent les plus grandes surfaces. Elles couvrent d'immenses territoires en Allemagne, en Hollande, en Irlande.

En France, on en trouve d'importantes en Bretagne, dans l'Oise, la Somme, etc., mais ce sont les tourbières de vallées qui dominent. Elles se forment sur les bords des cours d'eau à faibles pentes, prenant leur source dans des terrains perméables. Presque tous les cours d'eau de la partie septentrionale de la France réalisent ces conditions et possèdent des tourbières très nombreuses, mais généralement peu étendues. Des tourbières de montagne sont disséminées dans le Jura, les Vosges, les Pyrénées, les Alpes, le Morvan.

La transformation des plantes en tourbe étant progressive, on trouve à la surface une couche de tourbe mousseuse, à structure encore filamenteuse. Plus bas, elle change de structure pour devenir compacte. En même temps, elle subit des modifications dans sa composition chimique : elle s'appauvrit en hydrogène et en oxygène, tandis qu'elle s'enrichit en carbone et en azote.

La puissance des tourbières est très variable. On peut admettre qu'elle est en moyenne de 2 mètres, mais elle peut atteindre 6 et même 12 mètres. Quant à leur étendue, elle est considérable. En France, elle se chiffre par des centaines de mille hectares. Dans le nord de l'Europe, elles occupent par endroits plus de 1/10 de la superficie totale, c'est-à-dire des millions d'hectares.

Les tourbières constituent des surfaces improductives, le plus souvent inexploitées, et qu'on ne peut amener à l'état de terres de culture que par des travaux difficiles et coûteux. On peut dire qu'à l'heure qu'il est, on n'en tire qu'un faible parti et qu'elles sont une cause de pauvreté pour les régions qu'elles occupent. On voit, par ce qui précède, qu'elles constituent des réserves importantes de matières azotées.

Un mètre cube de tourbe donne par la dessiccation 350 kilogrammes de matière sèche, qui renferment 2 % d'azote. En considérant une épaisseur de 1 mètre, on calcule qu'un hectare de tourbière peut renfermer 70000 kilogrammes d'azote immobilisé à un état inerte. Si l'on considère l'étendue des tourbières existant en France seulement, c'est par millions de tonnes que se chiffre la quantité d'azote qu'on pourrait en retirer.

Etablissement d'une nitrière terreuse

Nous avons étudié l'influence sur la nitrification de la nature du support, de son état d'humidité, d'émiettement, de la température, de l'ensemencement, de la concentration des solutions ammoniacales ou nitriques qui l'imprègnent. Ces notions vont nous permettre de préciser les conditions les plus favorables à la bonne marche des nitrières terreuses.

En principe, ces nitrières n'offriront pas de différences essentielles avec celles que l'on établissait sous la Révolution et le Premier Empire. On plaçait [1] sous des abris, des meules de terre, mélangées de résidus organiques, que l'on abandonnait à la nitrification spontanée, en les maintenant à un certain état d'humidité par des arrosages. Ces terres étaient choisies parmi celles qui renfermaient déjà des matières azotées (terreaux, terres d'étables, de caves, de tanneries, de teintureries, terres de vieilles masures ou de démolitions, etc.).

Les matériaux nitrifiables qu'on y incorporait étaient des fumiers très décomposés, des excréments humains, des boues de rues, des débris de végétaux, des balayures, etc. La terre, brassée avec ces matériaux, était disposée en meules aérées par des drainages en clayonnages ou des fagots placés bout à bout. On l'arrosait de liquides putrescibles : urines humaines et animales, purin, eaux de vaisselle, lessives des blanchisseuses, etc. Au bout de deux ans environ, la nitrière était exploitée et fournissait en moyenne 5 grammes de salpêtre brut par kilogramme de terre.

Les rendements étaient donc très faibles, ce qui tient surtout à la nature des matières premières employées. Parmi celles-ci, les unes étaient très réfractaires à l'action des microorganismes et ne fournissaient pas aux ferments de la nitrification l'ammoniaque en quantité suffisante pour leur permettre de donner toute la mesure de leur activité ; tels étaient, par exemple, les résidus végétaux qui, se transformant en terreau, subissaient la fermentation humique et échappaient ainsi à l'action des mi-

(1) *Instruction sur l'établissement des nitrières*, Paris, Imprimerie royale, 1777, publiée par les Régisseurs généraux des Poudres et Salpêtres, reproduite par Boussingault, Agronomie, Chimie agricole, Physiologie, t. II, p. 28.

crobes produisant l'ammoniaque. D'autres, comme les eaux résiduaires des blanchisseuses, étaient nuisibles aux ferments nitriques et paralysaient momentanément leur action. D'autres enfin, comme le sang et les résidus des abattoirs. fournissaient facilement l'ammoniaque, mais n'étaient pas apportés avec la méthode désirable. En excès, au début, ils rendaient le milieu réducteur et favorisaient le développement des moisissures et des bactéries antagonistes de la nitrification. Cette dernière s'établissait ensuite jusqu'à l'épuisement de l'ammoniaque formée et s'arrêtait alors en laissant le champ libre aux organismes dénitrificateurs qui venaient détruire en partie le nitre formé. La marche de la nitrification était donc discontinue et passait, un certain nombre de fois, par ces diverses phases, depuis l'établissement de la nitrière jusqu'à son exploitation.

Les recherches qui précèdent montrent que, pour que la nitrification atteigne l'activité la plus grande, il est nécessaire qu'elle soit continue, que l'on fournisse sans cesse aux ferments nitriques l'aliment à la dose la plus favorable et qu'on maintienne en permanence les conditions les meilleures pour leur travail. Il y a, en effet, dans les nitrières, comme dans la terre, et, en général, dans tous les milieux où travaillent une complexité d'organismes qui vivent de matériaux communs, un antagonisme constant, qui aboutit à une sorte d'équilibre entre leurs actions. Si l'un d'eux jouit de conditions plus particulièrement favorables à son action, et en particulier d'un aliment abondant, cet équilibre est rompu ; il prend aux dépens de ses concurrents un développement et une activité telle que ces derniers n'apparaissent plus que comme des éléments parasites. Si les circonstances favorables disparaissent, les organismes qui avaient été momentanément écartés reprennent leur place, et même certains d'entre eux peuvent venir jouer un rôle prépondérant, car les éléments élaborés par leurs précédents concurrents sont pour eux souvent un aliment et, par suite, une circonstance favorable à leur développement.

Dans l'établissement des nitrières, nous n'avons jamais eu recours aux cultures pures, trouvant dans les milieux complexes naturels une intensité d'oxydation extrêmement grande, supérieure de beaucoup à celle qu'on aurait pu obtenir avec les organismes cultivés à l'état de pureté. Il eût, du reste, dans la pratique, été impossible de réaliser cette dernière condition, et nous avions surtout pour but l'obtention des nitrates par des procédés industriels. Au début de l'installation d'une nitrière, nous nous trouvions donc en présence de la multiplicité des organismes qui peuplent les sols et agissent chacun pour son compte, remplissant des fonctions différentes. Ces fonctions, vis-à-vis des matériaux azotés, qui se trouvent dans la nitrière, peuvent se résumer de la façon suivante :

1° Le processus d'oxydation qui aboutit au nitrate ;

2° Le processus de réduction qui tend à réduire le nitrate ;

3° Le processus d'assimilation, qui immobilise l'azote nitrique ou ammoniacal par la formation de nouvelles cellules des divers organismes en présence. Ces actions antagonistes s'exercent en permanence et la production du nitrate n'est que la résultante de ces effets opposés. Mais, lorsque les conditions de la nitrification se trouvent bien remplies, l'activité des organismes nitrifiants est à tel point prédominante, qu'elle annihile presque entièrement celle des autres organismes dont le rôle devient en quelque sorte nul. Aussi, pratiquement, peut-on admettre que lorsqu'une nitrière est placée dans les conditions les plus favorables, la nitrification est le seul phénomène qui s'y produise. Il en est autrement lorsque ces condftions ne sont point remplies, lorsque l'aération est insuffisante, lorsque l'humidité du milieu est ou trop forte ou trop faible, lorsque les concentrations des sels ammoniacaux donnés, ou celles du nitre formé, sont trop grandes, lorsque la température est trop basse ou trop élevée, lorsque la matière nitrifiable, l'ammoniaque vient à manquer, lorsque le calcaire vient à faire défaut, etc. Les ferments nitrificateurs se trouvent paralysés, et les organismes antagonistes peuvent prendre le dessus. On voit alors la nitrification arrêtée et de plus, le nitre formé disparaître en partie, soit par un dégagement d'azote libre ou d'oxyde d'azote, soit par un retour à l'état ammoniacal, soit encore par la formation de substances organiques ou plutôt organisées, les êtres inférieurs qui se multiplient, surtout les moisissures, l'utilisant pour la constitution de leurs propres tissus.

De là la nécessité, pour obtenir la rapidité la plus grande et aussi le maximum de rendement en nitre, de veiller à ce que, à aucun moment, il n'y ait un arrêt ou même un ralentissement dans la marche normale de l'accumulation du nitre. De là aussi l'obligation, pour éviter toute perte de nitre par rétrogradation, de procéder sans retard à la lévigation des matériaux nitrés, quand ceux-ci ne s'enrichissent plus avec la même activité Faute d'opérer ainsi, on s'expose à des déperditions notables de l'azote avec lequel on alimente la nitrière.

Choix des matériaux constituant le corps de la nitrière. — Ce sont les milieux les plus riches en humus qui conviennent le mieux. Il faut choisir de préférence le terreau, qui est déjà une véritable nitrière et qui contient des organismes actifs. Mais le terreau n'est pas une substance naturelle qu'on ait à sa disposition en quantité illimitée ; il a besoin d'être fabriqué et sa préparation demande plusieurs mois ; aussi atteint-il un prix assez élevé.

D'après nos études, les nitrières de tourbe donnent des rendements aussi bons et même meilleurs que celles de terreau, et il est facile de se procurer ce produit, dont il existe d'immenses gisements, le plus souvent inexploités. C'est donc l'emploi de cette dernière que nous conseillerons. On peut choisir indistinctement la tourbe mousseuse de surface, ou la tourbe compacte de fond, à condition que cette dernière ne soit pas trop riche en éléments terreux, pour ne constituer simplement qu'une terre très humifère.

Installation. — La tourbe, telle qu'elle est extraite, est en général gorgée d'eau et assez friable ; elle peut être divisée facilement et amenée à l'état d'émiettement semblable à celui du terreau. Elle ne contient généralement pas de chaux carbonatée ; il est nécessaire d'en incorporer à raison de 10 % environ. Le carbonate de chaux employé dans ce but devra être aussi riche que possible, c'est-à-dire ne contenir que très peu d'argile ou de silicates divers, qui apporteraient dans la nitrière un élément inutile. Les calcaires pauvres sont d'ailleurs souvent moins friables et plus résistants aux actions solubili-

santes, soit des organismes, soit des solutions de la nitrière. Les roches crayeuses friables, comme celles qui forment le sous-sol de la Champagne, et en général de l'étage géologique du crétacé, conviennent à cet effet. Il est bon qu'elles soient amenées à un état de finesse aussi grand que possible. Il sera bon d'incorporer en même temps que la craie du phosphate de chaux naturel, environ 1 $^0/_0$, dont l'effet sera très utile sur le développement des organismes.

Le mélange de tourbe et de calcaire rendu homogène devra être amené à un état d'humidité que l'on appréciera le mieux à la main. Il devra donner l'impression d'un terreau bien ressuyé, ne mouillant que très faiblement les objets, mais cependant assez humide pour qu'une poignée serrée entre les mains ne s'effrite pas d'elle-même, une fois lâchée. Ce résultat atteint, la tourbe contiendra environ 55 à 60 $^0/_0$ de son poids d'humidité. Pendant le fonctionnement de la nitrière, cette humidité devra être maintenue à peu près constante par des arrosages, répartis dans toute la masse par des brassages : ces derniers serviront en même temps à assurer l'aération, le foisonnement de la masse et la multiplication des organismes nitrificateurs. La tourbe contient naturellement ces ferments et pour leur donner sur les autres microorganismes la prépondérance qui caractérise une nitrière en activité, il suffit de leur fournir un sel ammoniacal, et de les placer dans les meilleures conditions de température, d'aération et d'humidité Mais cette mise en train est assez longue, ces organismes n'ayant pas au début toute leur activité. On peut gagner du temps en apportant des ferments nitrificateurs vivaces, en ensemençant abondamment avec du terreau ou avec les matériaux d'une autre nitrière en pleine activité, constituant en quelque sorte un levain ; on fera ainsi une opération analogue à celle que l'on pratique, lorsque, en vinification, on prépare un pied de cuve pour avoir, dès le début, une fermentation très active. L'analogie est même plus complète encore. Pendant la mise en train de la nitrière, il y a, en effet, de l'azote ammoniacal qui disparaît sans se retrouver à l'état nitrique. Il faut attribuer au peu de vigueur des ferments nitrificateurs ces pertes qu'on constate chaque fois que l'activité nitrifiante se ralentit. On diminue beaucoup celles qui se produisent au début, en ensemençant avec des organismes vigoureux, ce qui peut se comparer à l'effet de l'emploi d'un pied de cuve dans la fermentation des jus sucrés dont on augmente ainsi sensiblement le rendement en alcool.

Il sera donc bon d'ajouter à la tourbe environ 1 $^0/_0$ de terreau ou de terre en voie de bonne nitrification.

Le mélange ainsi ensemencé devra être placé dans un local pouvant être chauffé, sur une aire cimentée ou carrelée, qui ne fournisse pas aux moisissures, par sa porosité ou sa rugosité, un support favorable. On en fera une meule qui aura une forme analogue à celles qui servent à la culture des champignons. On lui donnera, au maximum, 1 mètre d'épaisseur. Quant à la température de la nitrière, elle devra osciller autour d'une moyenne que nous avons déterminée et qui est située entre 25 et 28°. En pratique, c'est à cette température relativement basse qu'il faudra se tenir, quoique nous sachions que l'optimum pour les cultures pures de ferments nitrificateurs est voisin de 36° ; mais cette dernière température est aussi très favorable aux ferments antagonistes, en faveur desquels l'équilibre peut se trouver ainsi rompu, et cela se produit d'autant plus facilement que le milieu est plus riche en matériaux organiques. Nous avons, en effet, constaté que plus une nitrière en est chargée, moins il faut s'approcher de la température de 36° qu'on ne doit atteindre que quand on opère dans des milieux minéraux. Pour se trouver dans les conditions les plus favorables, il faut, d'un côté, l'abondance de la matière organique, qui favorise le développement des organismes nitrifiants, et de l'autre l'abaissement relatif de la température qui empêche la prédominance des organismes antagonistes.

Alimentation et entretien. — Voici donc la nitrière prête à recevoir la matière première, l'azote ammoniacal. C'est sous forme de sulfate que nous l'employons, car c'est le produit commercial le plus abondant et le plus avantageux. Nos essais ont montré que la nitrification pouvait se poursuivre dans des solutions qui contenaient jusqu'à 60 et 80 grammes de sulfate d'ammoniaque par litre, mais que l'on avait avantage à ne pas dépasser la concentration de 8 à 10 grammes. Pour le cas particulier de la nitrière de tourbe contenant 60 $^0/_0$ d'eau, nous nous placerons dans de bonnes conditions en y introduisant 3 grammes de sulfate d'ammoniaque par kilogramme, ce qui donne des solutions à 5 grammes par litre. Par mètre cube de tourbe nitrière, qui pèse 5 à 600 kilogrammes, c'est donc 1,500 kil. à 1,800 kil. de sulfate d'ammoniaque qu'il faudra mettre en œuvre à la fois.

En présence de cet aliment, les ferments nitrificateurs, soit préexistants dans la tourbe, soit introduits par la semence, vont trouver un champ d'action particulièrement favorable. Ils vont se multiplier, par sélection peut-être, donner naissance à des races plus actives, en tous cas, prendre la place prépondérante parmi tous les organismes qui cohabitent leur milieu. Si, par des dosages, nous faisions le compte de l'azote ammoniacal transformé en azote nitrique, nous verrions les progrès journaliers. En même temps que l'azote nitrique s'accroît, l'azote ammoniacal disparaît, et disparaît en peu de temps. Si nous n'en renouvelions pas la provision, nous verrions parmi les microorganismes les rôles changer ; faute d'aliment à leur activité, les nitrificateurs seraient refoulés par les organismes qui transforment l'azote nitrique ou l'azote ammoniacal en produits insolubles ou gazeux perdus pour la nitrification.

On voit donc l'importance qu'on doit attacher à la présence constante de l'azote ammoniacal au sein de la nitrière. C'est là un point délicat sur lequel doit porter toute l'attention de la personne chargée de son entretien. Par des essais fréquents, soit qualitatifs, soit quantitatifs, on doit s'assurer que l'ammoniaque ne manque jamais et s'efforcer de maintenir le dose autour de 0,600 gr. d'azote ammoniacal ou 3 grammes de sulfate d'ammoniaque par kilogramme de tourbe humide.

Pour introduire le sel ammoniacal, le mieux sera de le dissoudre dans l'eau d'arrosage destinée à maintenir l'humidité que nous avons indiquée.

Le carbonate de chaux primitivement donné pouvant tendre à s'épuiser, il faut veiller à ce qu'il y en ait toujours un excès qui est indispensable à la nitrification, que sa disparition totale arrêterait complètement. Sa consommation est assez grande, car pour la nitrification d'un molécule de sulfate d'am-

moniaque, il faut 2 molécules de carbonate de calcium pour saturer d'une part l'acide sulfurique du sulfate apporté et d'autre part l'acide azotique du nitrate formé. Pour 132 grammes de sulfate d'ammoniaque qui disparaîtront, 200 grammes de carbonate de calcium seront consommés.

Pour une partie de sulfate d'ammoniaque, il faudra donc apporter environ 2 parties de craie contenant au moins 75 à 80 $^0/_0$ de carbonate de calcium. L'apport de calcaire n'a pas besoin d'être fait fréquemment comme celui du sulfate d'ammoniaque ; il suffira de s'assurer de temps en temps qu'il est constamment en excès. Quelques parcelles de tourbe sont additionnées de quelques gouttes d'acide chlorydrique. S'il se produit une forte effervescence, il y a assez de carbonate de chaux ; mais il ne faut pas considérer qu'il y a forte effervescence lorsque les bulles de gaz partent de quelques points isolés de la tourbe. Elles sont produites par des grains de calcaire plus résistants qui ne sont pas propres à entretenir une nitrification intense, comme l'est le calcaire très fin, bien réparti en tous les points de la masse. Dans ce dernier cas, donc, il sera encore nécessaire de renouveler la provision de calcaire.

L'eau d'arrosage, dans laquelle on aura dissous le sulfate d'ammoniaque et délayé le calcaire pulvérisé, devra être parfaitement répartie dans toute la masse de la nitrière. On y parvient en effectuant un brassage qui est d'ailleurs utile pour assurer une bonne aération. Fréquemment, chaque jour si possible, la nitrière sera remuée, émiettée et mise au contact de l'air de haut en bas.

A l'aide d'une bêche, on découpera sur une paroi une tranche de 50 centimètres, que l'on émiettera et reportera 50 centimètres plus loin, en mettant à la partie inférieure ce qui était en haut, et en haut ce qui était au contact de la sole ; on continuera ainsi par tranches de 50 centimètres, jusqu'à l'autre extrémité du tas. En un mot, on opérera comme les horticulteurs qui ont à faire un profond défoncement.

Telles sont les opérations qui constituent en quelque sorte l'entretien journalier de la nitrière. Mais il est bon de se rendre compte, en outre, de son fonctionnement, par des dosages du nitre formé. Un essai chaque mois est amplement suffisant. La nitrification, au début très lente, s'accentuera peu à peu. Au bout de quinze jours à un mois, elle aura pris un régime normal.

D'après nos essais, la production journalière d'azote nitrique est d'environ 0,100 gr. par kilogramme de tourbe humide, ce qui correspond à 50 ou 60 grammes d'azote nitrique, ou 350 à 400 grammes de nitrate de potasse par mètre cube de la nitrière.

A partir du deuxième mois, cette production se maintiendra jusqu'au moment où les solutions d'azotate de chaux deviendront assez concentrées pour ralentir la nitrification. Cette concentration correspond à environ 200 grammes de nitrate de potasse par litre, ou 120 grammes par kilogramme de tourbe humide, ou 60 à 70 kilogrammes par mètre cube de la nitrière. D'après nos chiffres, ce résultat serait atteint au bout de 170 ou 180 jours, c'est-à-dire au bout de six mois environ. A ce moment, la nitrière ne s'enrichissant plus, elle sera bonne à être exploitée. Il faudra alors le faire sans retard et ne pas attendre que la nitrification soit arrêtée complètement. En effet, lorsqu'elle ne se poursuit plus que lentement, on voit réapparaître les phénomènes constatés au moment de la mise en train et qui aboutissent à des pertes d'azote. Le lavage de la tourbe nitrée n'offre pas de difficultés. Il pourra avoir lieu par les procédés méthodiques dont on se servait autrefois, pour l'exploitation des nitrières artificielles ou des terres nitrées naturelles, procédés qui avaient été portés à un grand degré de perfection. Le lavage méthodique donne directement une solution concentrée, pesant environ 15° à l'aréomètre Beaumé, et contenant 15 $^0/_0$ de nitrate de calcium. Nous dirons plus loin comment on peut la traiter pour la production de l'acide azotique ou des azotates alcalins.

Il est inutile de s'astreindre, lors du lessivage de la nitrière, à faire un épuisement parfait des matériaux. Ceux-ci, en effet, seront utilisés pour constituer une nouvelle nitrière déjà toute ensemencée. Il suffira de laisser ressuyer convenablement la tourbe lavée pour l'amener au degré d'humidité convenable, d'y incorporer, si besoin est, une nouvelle quantité de calcaire et d'en faire un tas semblable au précédent. Par l'addition de sulfate d'ammoniaque, on provoquera une nitrification immédiate et très active, car les ferments nitrificateurs ont persisté avec toute leur vitalité, après le lessivage qui se fait à l'eau ordinaire, sans une addition de chaux ou de cendres qui serait inutile. Dans cette nouvelle nitrière, on évitera donc la lenteur de la période de mise en train et on aura, dès le début, une marche normale et rapide, si on l'entretient en ammoniaque, comme on l'a fait pour la première.

En opérant comme nous venons de l'indiquer, les mêmes matériaux resserviront donc plusieurs fois, ce qui constitue une économie considérable, et à la fin de chaque opération, ces matériaux seront tout prêts pour constituer une nouvelle nitrière très active.

Si nous comparons les rendements que nous obtenons ainsi à ceux des anciennes nitrières, nous sommes frappés de leur énorme supériorité. En effet, on obtenait autrefois, dans une bonne nitrière, au bout de deux ans, 5 kilogrammes de salpêtre ; avec une nitrière de tourbe, on obtient la même quantité de nitre en 24 heures, soit une quantité 60 fois plus forte dans le même temps et pour des nitrières de même étendue. Nous voyons déjà la possibilité de produire d'énormes quantités de nitre, qui correspondraient, pour une nitrière de 1 hectare et pour une épaisseur de couche de 1 mètre, à 3 000 000 de kilogrammes de salpêtre.

Quoique ces quantités soient déjà énormes, nous avons cherché à les augmenter encore et nous y sommes parvenus en substituant aux nitrières établies en tas, de matières terreuses ou bourbeuses, des nitrières dans lesquelles le sel ammoniacal se déverse d'une façon continue sur un champ oxydant constitué par des amas de tourbe recouverts d'organismes nitrificateurs.

Ces tentatives ont été pleinement couronnées de succès.

(*A Suivre.*)

TANNERIE

Analyse des matières tannantes. Acidité des jus de tannerie

Par **M. H. Garner Bennett** et **C. D. Wilkinson**

(*Journal of the Society of Chemical Industry*, XXVI, p. 1186, *Collegium*, n° 289, p. 441.)

Il est reconnu que la présence de certains acides en quantité convenable dans les jus de tannerie est un des facteurs les plus importants pour la réussite dans le tannage.

Ces acides doivent neutraliser la chaux, provoquer le gonflement voulu des peaux et activer ainsi la pénétration des matières tannantes. Aussi le dosage rapide et exact de l'acidité de ces jus présente une importance considérable et a provoqué l'attention de nombreux chimistes.

Le sujet n'est pas sans offrir une véritable difficulté. Deux choses viennent compliquer le dosage : la nature très variable des acides présents et le fait que les tanins, par leur rapide oxydation en présence des alcalis, s'opposent à l'emploi d'une méthode simple, telle que le titrage direct avec une solution de potasse caustique.

On a proposé bien des méthodes pour obvier à ces difficultés mais aucune n'a donné jusqu'ici pleine satisfaction. Devant cet état de choses et l'urgente nécessité d'une méthode exacte et convenable, les chimistes américains du cuir provoquèrent récemment la formation d'un comité pour examiner cette question et comparer les résultats obtenus par les méthodes déjà proposées et celles en usage. Le comité détermina l'acidité de trois jus type par les différentes méthodes et après addition d'une quantité connue d'acide, on refaisait le dosage. On trouva par la plupart des méthodes des résultats trop faibles.

Le but des auteurs de ce travail a été de découvrir les causes d'erreur de toutes ces méthodes, dans l'espoir de les éliminer une fois mises en lumière. Il leur parut donc très utile de les comparer en employant des jus artificiels de composition précise et connue.

C'est sur ces bases qu'ils entreprirent des essais et les méthodes les plus en vue furent employées à la détermination de l'acidité de ces jus artificiels.

La Méthode de Simand au noir animal (1), qui est encore la méthode officielle de l'A. L. C. A. (Association des Chimistes américains du Cuir) n'a pas été essayée. Un travail précédent a montré clairement tous les défauts du noir animal. Il absorbe une certaine quantité d'acide libre. Cette absorption varie suivant la quantité de réactif employée et les lavages qu'il a subis. Sa composition est très variable, il contient des bases libres. Il faut procéder à un essai à blanc et pratiquer une correction. Bref, il y a bien peu de chances d'arriver ainsi à une méthode satisfaisante.

La Méthode de Procter à l'eau de chaux (2) semble n'avoir pas été appréciée à sa juste valeur. Cette méthode consiste à titrer 10 centimètres cubes de jus filtré, à l'aide d'eau de chaux limpide et saturée, jusqu'à trouble persistant. Ce trouble est dû à un commencement de précipitation de tannates insolubles de calcium et ce précipité ne peut se produire tant qu'il reste une trace d'acide libre dans le jus. C'est la seule méthode qui n'implique pas la séparation préalable du tanin du jus et dont le résultat dépend même de sa présence. On a bien signalé à différentes reprises (3) que certains tanins forment des sels de chaux solubles et ne peuvent donner de précipité avec l'eau de chaux. Il est clair qu'on ne peut saisir la fin de la réction dans le cas de jus contenant uniquement ces sortes de tanins. De même, dans le cas de jus pratiquement dépourvus de leur tanin, on ne peut avoir une fin de réaction bien nette. Il est vrai que dans ces deux cas, il suffit pour tourner la difficulté d'ajouter au jus un peu de tanin pur. Si l'on n'oublie pas cette précaution, on est certain de pouvoir se servir de la méthode dans tous les cas.

Reste à savoir si les résultats ainsi obtenus sont suffisamment exacts pour servir de guide et permettre de connaître l'acidité libre des jus.

Les tanins eux-mêmes sont quelquefois considérés comme des acides. Leurs solutions renferment à coup sûr des ions H sans qu'on puisse faire remonter leur origine à la dissociation des groupes carboxyles ou à celle des groupes phénoliques. Cette « acidité » cependant est si faible que, dans le cas d'infusions tanniques non acidifiées, nous pouvons tout bonnement regarder l'origine du trouble comme marquant le point de solubilité des tanates de chaux. Il faut donc s'attendre avec la méthode de Procter à voir les résultats légèrement influencés par la présence dans les jus tannants de sels neutres de chaux, influence plus ou moins grande naturellement selon la nature du radical acide et le degré d'ionisation de ces sels. Il est donc évident qu'avec des jus acides, la nature même des acides à doser aura une influence analogue. Quand on titre par exemple 10 centimètres cubes d'une solution d'acide gallotannique pur et sec à 0,4 % et qu'ils exigent 1,2 c. c. d'eau de chaux | 22.2 c. c = 10 centimètres cubes N/10 HCl | on comprend qu'il ne faut pas voir là un simple « essai à blanc » qui donnerait l'erreur commise dans l'appréciation du point final de réaction et dont on tiendrait compte dans le titrage d'une solution analogue acidifiée. L'équilibre d'ionisation qui provoque le commencement de la précipitation sera alors tout à fait différent et l'erreur sera certainement moins grande que celle donnée plus haut. On ne peut donc faire de correction et on doit calculer les résultats comme si le trouble marquait bien immédiatement la neutralisation de tout acide libre. Partant de la quantité d'eau de chaux employée, Procter recommande de calculer les résultats en % d'acide acétique, mais comme

(1) Bockmann. — *Chemisch. Technische Untersuchungsméthode*, 552.
(2) Leather. — *Industries laboratory book*. Procter, p. 126.
(3) Procter et Bennett. — *J. S. C. I.*, p. 251, **1906**. *Collegium*, p. 239, **1906**.

dans ce travail, on a employé de nombreuses méthodes et une grande variété d'acides, on a trouvé plus convenable d'exprimer tous les résultats de la même façon. Dans ce travail on a exprimé l'acidité par le nombre de centimètres cubes de KOH N/10 nécessaire pour neutraliser l'acidité de 100 centimètres cubes de jus tannant.

Les jus étaient préparés de façon à contenir toujours 0,4 % de tanin sec et on faisait varier l'acidité. On y arrivait très bien en partant d'une solution à 0,8 % de tanin qu'on mélangeait en proportions variables avec des acides déci-normaux et de l'eau distillée. On avait ainsi des liqueurs N/20 et N/40 d'acide acétique formique, et lactique [1], sans parler de leur teneur tannique et on déterminait leur acidité par la méthode de Procter. Les solutions N/20 devraient donner 50 centimètres cubes et les N/40 : 25 centimètres cubes tandis qu'en fait, les résultats expérimentaux sont les suivants :

Résultats avec l'eau de chaux

Liqueur tannique	Centimètres cubes d'eau de chaux employés pour 10 centimètres cubes de jus	Centimètres cubes d'eau de chaux employés pour 10 centimètres cubes de jus	Centimètres cubes de KOH N/10 employés pour 100 centimètres cubes de jus
N/20 acide acétique	11,65	22,2	52,1
N/40 » acétique	6,05	22,3	29,1
N/20 » formique.	10,45	22,2	47,0
N/40 » formique.	5,07	22,2	25,6
N/20 » lactique	10,08	22,9	47,1
N/40 » lactique	5,09	22,9	25,8

Bien que la méthode ne donne pas des résultats théoriquement exacts, on voit par là qu'elle peut favorablement supporter la comparaison au point de vue exactitude avec toutes les autres méthodes et deux titrages faits soigneusement concordent à 0,1 c. c.

On a fait aussi quelques essais avec une liqueur tannique N/20 en acide acétique à laquelle on ajoutait 5, 10, 15, 20 centimètres cubes d'eau aux 10 centimètres cubes de liqueur tannique avant titrage à l'eau de chaux : on a eu les chiffres de 2,8-2,9-12,0-12,1 c. c. Sans aucun doute il y avait là solubilisation partielle du précipité et aussi appréciation plus difficile de l'apparition du trouble.

On employa encore l'acide borique de la même manière que les acides précédents, on prenait le titre de la solution N/10 par titration avec KOH N/10 en présence de glycérine et de phénolphtaléine. La méthode à l'eau de chaux a donné un résultat qui semble ne pas cadrer avec la théorie et en présence d'acide borique, la méthode est tout à fait empirique

Les essais entrepris avec l'acide gallique seul | N/50 si on le prend comme monobasique | ont montré qu'il faut plus d'eau de chaux que n'en exigerait la neutralisation du groupe carboxyle mais moins que la quantité qui correspondrait a un autre groupe hydroxyle. En présence d'acide gallique, les résultats obtenus sont donc empiriques.

Comme, en pratique, il y a dans les jus tannants une certaine quantité de composés hydroxylés, on peut admettre que généralement les résultats obtenus en pratique sont purement empiriques. Il ne faut pas oublier cependant que si les résultats de la méthode à l'eau de chaux n'ont avec la théorie que de lointaines et d'obscures relations, les chiffres obtenus indiquent toujours sûrement la quantité d'acides capables de former des sels solubles avec la chaux. Comme une des principales fonctions de ces acides est précisément de former ces sels solubles avec les bases de la peau chaulée, les indications de cette méthode gardent toute leur valeur. De là il semblerait plus logique d'exprimer les résultats en grammes de chaux CaO, mais selon l'habitude la plus généralement répandue, il est plus convenable de laisser les résultats exprimés en nombre de centimètres cubes d'eau de chaux saturée, exigés par 10 centimètres cubes de jus. Les manipulations de cette méthode sont la simplicité même, et, à cet égard, elle dépasse de beaucoup toutes les méthodes proposées jusqu'ici. Un grand flacon d'eau de chaux saturée, en présence d'un excès de chaux caustique, une burette à remplissage automatique reliée avec cette réserve, voilà tout l'appareil. Il est difficile de trouver mieux pour la rapidité et la facilité des opérations de dosage. C'est là certes une des raisons qui ont fait de la méthode de Procter la méthode de beaucoup la plus répandue en Angleterre.

La Méthode à la quinine récemment proposée par Hoppenstedt [2] provoqua une autre série d'essais. Comme le procédé repose sur l'insolubilité de tous les tannates de quinine et la solubilité des sels de quinine formés avec les acides libres des jus tanniques, il est évident dans le principe que la méthode n'est pas susceptible d'application générale.

On prépara, comme plus haut, des jus artificiels et leur acidité fut déterminée par cette méthode. Les résultats ci-dessous indiqués montrent bien que, même avec l'acide gallique, la méthode n'augmente en rien le degré d'exactitude des dosages. Cela n'a rien qui puisse étonner, comme on va le voir. Le mélange de la solution de quinine et de l'infusion tannique filtre mal si on ne la laisse pas reposer quelque temps, et, dans ce repos, sa teinte fonce considérablement. Si on peut filtrer le mélange tout de suite, le filtrat se trouble et sa teinte fonce beaucoup plus au bout d'un temps de repos très court. Dans certains cas, le filtrat fonce rapidement pendant la filtration et rend excessivement dificile l'appréciation de la fin de la réaction. En outre, après que la titration semble complète, la couleur rose disparaît encore très vite et il est difficile de juger du moment où il faut s'arrêter. On ne pouvait guère

(1) Acide lactique total.
(2) *I. A. L. C. A.*, **1906**, 4, 192. *Collegium*, **1907**, p. 77.

s'attendre à deux essais en double concordants sans définir strictement les conditions de filtration et de titrage. Les causes de ces difficultés ne sont pas claires, elles proviennent apparemment de la présence de corps hydroxylés, impuretés amenées par l'acide gallotannique, et qui ne donnent pas avec la quinine de composés parfaitement insolubles. Cette vue se confirme pleinement quand on essaye des liqueurs à l'acide gallique : le point final reste très mal défini et on perd tout espoir d'arriver à de bons résultats. Comme ces composés sont toujours présents dans les jus tannants, il y a bien peu de chances pour arriver à surmonter cette difficulté présentée par la méthode. Un autre alcaloïde, ou même un mélange d'alcaloïdes pourraient seuls offrir une solution partielle du problème. On a déjà beaucoup étudié cette question de la précipitation du tanin par les alcaloïdes en vue du dosage du tanin, mais les alcaloïdes courants donnent avec le tanin et des corps alliés au tanin des composés de solubilité tellement variable que ce dosage a été impossible jusqu'ici et reste bien invraisemblable pour l'avenir. Il est tout aussi peu probable que l'emploi des alcaloïdes pour la séparation des tanins dans le dosage de l'acidité donnera une méthode d'application générale [1].

La méthode implique presque nécessairement une dilution considérable du jus tannant, des acides du jus par conséquent, le titrage s'opère sur une faible fraction, une erreur légère de titrage arrive à donner une erreur bien plus grande que d'habitude dans le résultat de l'expérience.

Il faut noter aussi que la méthode ne s'applique pas au jus contenant de l'acide borique. Avec cette méthode on trouve dans le tanin seul une certaine acidité. Deux hypothèses sont en présence : ou la méthode discutée plus haut est entachée d'erreur tout bonnement, ou bien nous avons entre les mains un moyen de corriger les deux résultats dans la table.

Résultats de la méthode a la quinine

Liqueurs employées toutes à o,4 de tanin	Cent. cubes KOH N/10 pour 10 cent. cubes de liqueur	Cent. cubes corrigés de l'influence possible de l'acidité tannique	Liqueurs employées toutes à o,4 de tannin	Cent. cubes KOH N/10 pour 10 cent. cubes de liqueur	Cent. cubes corrigés de l'influence possible de l'acidité tannique
Sans addition d'acide .	3,3	—	N/40 acide formique.	23,1	19,8
1. N/20 acide acétique .	31,7	48,4	N/20 » lactique .	49,5	46,2
2. N/20 » acétique .	52,8	49,5	1. N/20 » borique .	13,2	9,8
N/40 » acétique .	27,5	24,2	2. N/20 » borique .	15,4	12,1
1. N/20 » formique.	42,9	39,6	1. N/20 » gallique .	71,5	68,2
2. N/20 » formique.	48,4	45,1	2. N/20 » gallique .	63,8	60,5

Pour essayer la *Méthode de Koch* [2], *précipitation par la gélatine*, on employait un jus tannant qui était N/20 acide acétique.

A 25 centimètres cubes de ce jus, on ajoutait des quantités variables de solution de gélatine à 0,2 %. On titrait avec KOH N/20 et à la phénolphtaléine une portion aliquote du filtrat de ce mélange. Le point final dans cette méthode n'est habituellement pas bien net, mais dans ces essais on était probablement dans les conditions les plus favorables. Les résultats montrent clairement que la gélatine absorbe de notables quantités d'acide quand elle se trouve en quantité suffisante pour séparer presque tout le tanin. Si on met moins de gélatine, que la quantité de tanin non absorbé s'élève par conséquent, le point final reste mal défini et le dosage accuse un chiffre d'acidité trop élevé. On ne peut donc obtenir de résultats corrects avec cette méthode que par une compensation d'erreurs.

Résultats de la méthode a la gélatine

Cent. cubes de liqueur employée	Cent. cubes de solution de gélatine employée	Cent. cubes d'eau ajoutés	Cent. cubes KOH N/10 pour 100 cent. cubes de liqueur	Cent. cubes de liqueur employée	Cent. cubes de solution de gélatine employée	Cent. cubes d'eau ajoutés	Cent. cubes KOH N/10 pour 100 cent. cubes de liqueur
25	5	20	49,2-51,6	25	30	—	47,6
25	10	15	49,2-50,8	25	35	—	46,8
25	15	10	49,2-50,0	25	40	—	46,5
25	20	5	49,2-49,6	25	45	—	46,3-5 [3]
25	25	—	48,4	25	50	—	46,2-5

La méthode à la magnésie de Kohnstein et Simand [4] semble la meilleure en principe, car elle n'implique pas la dilution de la liqueur mais le dosage de la magnésie est un procédé laborieux à moins qu'il n'y ait pas d'autres bases. Dans ce dernier cas on a une rapide et exacte façon de procéder, on ajoute un excès de KOH type et on titre une portion aliquote du filtrat.

(1) Depuis la conclusion de ce travail, et la rédaction de cet article, Hoppenstedt a publié *I. A. L. C. A.*, **1907**, p. 301, une légère modification de sa méthode à la quinine, qu'il considère maintenant comme « presque parfaite ». Dans cette modification « on ajoute du peroxyde d'hydrogène pour empêcher l'action de substances qui tendent à foncer la teinte du filtrat de certaines liqueurs, avant et pendant la titration ». On ne voit pas clairement ce qui se passe et l'application générale de la méthode reste tout à fait peu probable.

(2) *Mon. Scient.*, **1901**, p. 666. Koch et Paessler. — *Collegium*, **1903**, p. 10, 17.

(3) Traces de tanin dans le filtrat. — (4) Dingler's. — **1885**, p. 38, 84.

Les essais des auteurs leur ont cependant révélé d'autres défauts. En présence des acides acétique et formique, il peut se former des sels de magnésie basiques, faisant ainsi entrer en solution une plus grande quantité de magnésie. Il s'introduit donc de ce chef une cause d'erreur.

Des essais avec des solutions tanniques contenant de l'acide gallique donnèrent en outre des filtrats d'une teinte si foncée que l'on ne pouvait obtenir de résultats. Il est donc à peu près certain que tous les tannates de magnésie ne sont pas des corps insolubles et l'on retrouve ici le défaut signalé déjà pour la méthode à la quinine. Ces considérations jointes au fait que les jus tannants peuvent déjà renfermer de la magnésie provenant du pelanage, montrent bien que la magnésie n'est pas le réactif idéal pour résoudre le problème.

En recherchant et essayant d'autres oxydes métalliques, les auteurs ont vu une solution de la difficulté dans l'emploi d'oxyde de plomb. Si l'on fait digérer ce composé — 3 grammes — avec un jus tannant — 100 centimètres cubes, il se dissout sous forme d'acétate, de formiate de plomb, etc., qui eux-mêmes peuvent faire entrer en solution de plus grandes quantités d'oxyde de plomb et former des sels basiques. Ces sels réagissent avec les tanins pour former des ta nnates de plomb insolubles et une nouvelle quantité d'oxyde de plomb se redissout pour reformer les sels de plomb basiques des différents acides.

De cette façon on précipite tous les tanins, l'acide gallique et les corps analogues. Les auteurs ont vu qu'aucun autre agent n'est capable de le faire. Les acides sulfurique, oxalique, borique ou carbonique présents dans les jus seront neutralisés par l'oxyde de plomb et comme leurs sels de plomb sont insolubles, ils seront précipités.

Tous les composés insolubles sont filtrés et on obtient un filtrat clair des sels de plomb des acides acétique, formique et lactique. Comme leur basicité est mal définie, un simple dosage du plomb présent ne donnerait pas d'indication exacte sur la quantité des radicaux acides, les auteurs ont pu surmonter cette difficulté de la façon suivante. On dose rapidement le plomb par titration [1] de 20 centimètres cubes du filtrat avec FeK^4Cy^6 N/10 en présence d'un excès d'acide acétique et l'acétate d'urane comme indicateur par touches, l'apparition de la couleur brune marquant la fin de la réaction. On prend alors 20 centimètres cubes du filtrat, et on ajoute autant de centimètres cubes de K^4FeCy^2 N/10. On ajoute une certaine quantité de sulfate de soude et on chauffe doucement le mélange pendant peu de temps. De cette façon tout le plomb est précipité sous forme de sulfate et les acides organiques sont libérés. On les dose facilement par titration avec KOH N/10 en présence de phénolphtaléine.

Il est clair qu'avec cette méthode, on ne dose que certains acides et qu'on trouvera utile de faire en plus le dosage à l'eau de chaux si on veut être plus complètement renseigné.

Note du traducteur. — Si le jus tannant contient comme il arrive souvent de l'acide sulfurique ou de l'acide oxalique libres, il ne faut pas oublier que la méthode de Procter ne donnera elle non plus aucune indication pour ces deux acides, la première goutte d'eau de chaux produira un précipité. Il est nécessaire d'éliminer préalablement ces acides à l'aide d'un excès de chlorure ou d'acétate neutres de chaux, ce qui oblige à diluer à un volume double du premier. Il faut absolument avoir recours à la méthode à la gélatine ou à celle à la magnésie.

La méthode a donné jusqu'ici des résultats pleins de promesses mais les auteurs ne vont pas jusqu'à dire qu'elle a été complètement essayée sur toutes sortes de jus. Ils espèrent cependant continuer leurs recherches dans cette direction et mettre la méthode sous une forme susceptible d'application générale.

Il est reconnu dans l'analyse des matières tannantes, que le seul réactif général pour la complète précipitation de tous les tanins est la poudre de peau, à part les solutions basiques de plomb. Les auteurs ont donc examiné l'hypothèse de l'emploi de poudre de peau pour séparer les tanins et permettre le dosage de l'acidité dans les jus. Ceci a déjà été proposé dans la méthode dite « à l'oxyde de zinc et à la poudre de peau », mais sous une forme tellement absurde qu'elle mérite à peine la critique. La poudre de peau n'absorbe pas complètement tous les corps hydroxylés et retient sans aucun doute un peu d'acide libre, mais on pourrait fixer les conditions de cette absorption et y remédier par une correction à appliquer. Une méthode possible consisterait donc à ajouter à l'infusion tannique de la poudre de peau préparée comme pour l'analyse au chlorure basique (shake method) et après agitation, de titrer les acides libres en solution sans enlever la poudre de peau tout à fait, comme l'un des auteurs l'a décrit pour le dosage de l'acide libre dans la poudre de peau fraîche. Les auteurs font des essais sur ces bases et publieront prochainement les résultats.

Discussion

Le Prof. H.-R. Procter dit que la méthode à l'eau de chaux est la seule qui ait reçu une large consécration pratique. Le problème est assurément très intéressant au point de vue théorique, car les matières tannantes contiennent toutes sortes d'acides, pseudo-acides et semi-acides et des substances qui fournissent des ions H libres. Le résultat dépend beaucoup de l'indicateur employé. Il pense que l'usage de l'oxyde de plomb peut se développer dans l'avenir en dehors du dosage de l'acidité. Il peut être employé dans un procédé de dosage des tanins, mais il ne pense pas qu'il arrive jamais à supplanter le procédé à la poudre de peau.

M. F.-W. Richardson demande les précautions prises pour prévenir la carbonation de la potasse caustique employée à la titration. Les solutions aqueuses de potasse ou de soude sont si promptes à absorber l'acide carbonique de l'air qu'il lui semble convenable d'employer l'alcool pour la dissolution de l'alcali.

(1) Lutton's. — *Volumetric Analysis*, p. 234, 9e édition.
(2) Bennett. — *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 455, **1907**. *Collegium*, **1907**, p. 149.

M. W.-B. Hill dit qu'il peut confirmer les dires des auteurs, on ne peut compter sur les méthodes à la quinine ou au noir. Il a été ramené en pratique à la méthode à l'eau de chaux.

M. H.-G. Bennett répond qu'il a eu toute satisfaction de la potasse caustique employée au point de vue pureté. Si la solution est faite proprement avec de la potasse fraîche et pure et qu'on prenne soin d'éviter trop de contact avec de l'atmosphère, il n'y a pas de danger de ce côté. L'emploi d'acétone ou d'alcool comme solvant peut causer des difficultés dans l'appréciation du point final, car ces substances peuvent influer sur les indicateurs. C'est probablement ce qui arrive souvent quand on les emploie dans l'analyse technique des huiles et des graisses. Le Prof. Procter a proposé l'emploi de l'hydrogène sulfuré au lieu d'acide sulfurique pour éliminer l'excès de sels de plomb mais ceci n'a pas encore été essayé.

La détermination des solutions dans l'analyse des matières tannantes.

Par le Dr **J. Cordon Parker** et **H. James Brunett.**

(*Journal of the Society of Chemical Industrie*, XXVI, 1193. *Collegium*, **1907**, p. 37, 41, 53.)

L'emploi de poudre de peau non chromée dans le filtre cloche, méthode officielle pour détanniser les solutions dans l'analyse des matières tannantes, est tout à fait peu satisfaisant. C'est là un point sur lequel les membres de l'A. I. C. I. C., sont parfaitement d'accord.

En vu de prévenir ces difficultés, on a proposé récemment différentes modifications au procédé d'analyse actuel et notamment le Dr J. Paessler (*Collegium*, **1906**, 234-236) et M. F. Kopecky (*Collegium*, **1906**, 199-203).

Le premier propose l'emploi dans le filtre cloche d'une poudre de peau légèrement chromée de sa propre fabrication, le second prépare également une poudre fortement chromée, neutralisée et l'emploie avec une quantité définie d'acide acétique ; il opère par macération.

Il semblait désirable de voir vérifier par d'autres que leurs auteurs les qualités de ces deux poudres. Nous avons donc procédé à des séries d'analyses comparatives en analysant les mêmes extraits par la méthode officielle et par les méthodes de Paessler et de Kopecky en employant leur propres poudres. Les résultats de ces analyses sont indiqués dans les tableaux ci-dessous.

Depuis longtemps on a reconnu que la poudre de peau est capable d'absorber beaucoup de non-tanins, conséquence immédiate : Aussi longtemps qu'on comptera comme tanin la différence en poids entre la quantité de « Matières solubles totales » et celle de « Matières non tannantes solubles » le résultat le plus correct sera celui qui présentera le plus haut pourcentage en « non tanins » à condition bien entendu, d'avoir un résidu exempt de tanin et sans matière de peau dissoute.

Avec les différents extraits de châtaignier et de chêne qu'on employa tout d'abord, la méthode de Kopecky semblait pleine de promesses, son emploi était commode et elle donnait, comme les chiffres l'indiquent des résultats en non tanins notablement plus élevés. Essayé cependant avec un extrait de hemlock en augmentant même la quantité de poudre de peau recommaudée par Kopecky (40 grammes humide) le filtrat de non-tanins contient des tanins et on ne peut arriver à se débarrasser de ce tanin, même en augmentant la durée de macération d'une autre heure. Ceci apparaît également d'une façon très claire dans les résultats obtenus.

On rencontra encore la même difficulté dans l'analyse d'extraits de québracho par cette méthode. Le filtrat des non-tanins, essayé avec une solution à 1 $^0/_0$ gélatine, 10 $^0/_0$ sel, donnait aussitôt une réaction, montrant la présence d'une quantité considérable de tanin.

En outre, dans l'analyse de divers extraits sulfités par la méthode de Kopecky, il est évident qu'il se passe quelque chose d'anormal. La poudre de Kopecky étant neutralisée il est nécessaire d'acidifier les solutions à analyser. Kopecky recommande l'emploi de 5 grammes acide acétique par litre. Cet acide cause des complications évidentes dans les solutions détannisées. Aussitôt les solutions pipettées et l'évaporation commencée, on voit foncer la teinte du liquide, d'abord orange foncé, puis brun, et enfin noir. Après addition de 50 centimètres cubes d'eau distillée et nouvelle évaporation à sec (comme Kopecky l'indique pour chasser les dernières traces d'acide acétique) la couleur devient d'un noir intense. Ce noircissement arrive aussi avec les solutions non détannisées mais, vu la couleur primitive du jus, le changement est moins visible.

Quant à la cause exacte de ce phénomène, elle est un peu difficile à établir. Interrogé par l'un des auteurs, Kopecky indique que le noircissement est dû à « des traces de fer qui s'oxydent et forment des noirs avec les traces d'acide gallique toujours présent dans les filtrats de non-tanins ».

L'oxydation serait facilitée lors de la mise en liberté d'acide sulfureux par l'acide acétique ou bien « l'acide sulfurique ou les bisulfates qui seraient présents dans l'extrait provoqueraient un charbonnement des résidus » ; les deux hypothèses sont assez probables.

On peut encore former les hypothèses suivantes qui expliqueraient le phénomène :

1° L'acide acétique agit sur les composés sulfités de l'extrait, met en liberté l'acide sulfureux et forme de l'acétate de soude. L'action de ce sel sur le tanin et les composés phénoliques du non-tanin provoquerait une oxydation et un noircissement.

2° L'acide acétique dissout du chrôme de la peau (Voir ci-dessous) en partie, en tous cas sous forme d'acétate de chrome. Ce produit agirait sur le tanin et les corps phénoliques du non-tanin en donnant des composés rapidement oxydables.

Il est très possible, en outre, que ces deux causes non indiquées puissent se combiner pour produire l'effet noté.

Quoi qu'il en soit il est très peu recommandable d'employer des solutions acidulées à l'acide acétique pour l'analyse des extraits sulfités.

Enfin dernière hypothèse : les extraits sulfités ne sont peut-être pas entièrement détannisés par la poudre de Kopecky.

Méthode de détermination	Non tanins en %
1° Divers extraits de châtaignier	
1. Kopecky	11,9
A. I. C. I. C.	11,9
Paessler	9,9
2. Kopecky	11,3
A. I. C. I. C.	8,1
Paessler	7,3
3. Kopecky	8,36
A. I. C. I. C.	7,0
4. Kopecky	8,7
A. I. C. I. C.	7,3
2° Divers extraits de chêne	
1. A. I. C. I. C.	14,8
Kopecky	13,3
Paessler	12,3
2. A. I. C. I. C.	14,7
Kopecky	14,4
Paessler	12,2
3. Kopecky	16,9
A. I. C. I. C.	13,3
3° Jus de Valonée	
A. I. C. I. C.	7,2
Kopecky	6,8
Paessler	6,3
4° Gambier	
Kopecky	18,4
A. I. C. I. C.	13,3
5° Tanée épuisée	
Kopecky	5,1
A. I. C. I. C.	1,7
6° Extrait de Mangrove	
Kopecky	21,3
A. I. C. I. C.	20,6
Paessler	20,6
7° Extrait d'Hemlock	
Kopecky	24,2
A. I. C. I. C.	16,7
Paessler	16,1
8° Extraits de Québracho	
1. Solide. Kopecky	11,3
» A. I. C. I. C.	9,3
2. Solide. Kopecky	8,5
» A. I. C. I. C.	6,5
» Paessler	6,0
9° Divers échantillons de mimosa D contenant du bisulfite de Na	
1. Kopecky	13,9
A. I. C. I. C.	10,0
Paessler	9,8
2. Kopecky	14,0
A. I. C. I. C.	9,7
Paessler	9,2
3. Kopecky	13,2
A. I. C. I. C.	9,8
Paessler	8,9

Les essais des auteurs avec la méthode de Kopecky étant aussi peu engageants, ils concentrèrent leur attention dans la suite de leurs essais sur des déterminations comparatives avec la poudre officielle non chromée et celle de Paessler. Ces résultats sont donnés ci-dessous et les chiffres sont des moyennes de deux analyses.

Extraits	A. I. C. I. C.	Paessler
1. Extrait de Mangrove	19,8	19,2
2. » de Mangrove	20,7	20,0
3. » de Mangrove	20,6	19,6
1. Extrait de châtaignier	10,2	10,0
2. » de châtaignier	10,6	10,0
3. » de châtaignier	10,2	10,1
4. » de châtaignier	9,8	9,4
1. Echantillon de Sumac	16,2	15,0
2. » de Sumac	16,2	15,6
3. » de Sumac	17,2	16,0
4. » de Sumac	16,9	15,6
1. Extrait solide (Myrobolans)	26,8	26,0
2. » solide (Myrobolans)	27,9	26,2
3. » solide (Myrobolans)	24,9	23,2
1. Extrait de Sumac	20,2	18,2
2. » de Sumac	22,0	20,0
3. » de Sumac	24,4	22,2
1. Extraits sans désignation	16,2	12,8
2. » sans désignation	15,3	12,1
3. » sans désignation	16,5	15,1
4. » sans désignation	14,6	13,4

On remarque tout de suite que dans tous les cas, comme dans le tableau précédent, les résultats fournis par la poudre de Paessler donnent un pour cent en non-tanins plus bas, la différence habituelle étant d'environ 1 1/2 % et atteignant quelquefois 4 %. Ils s'écartent donc plus des valeurs réelles que les analyses par la méthode officielle avec emploi de poudre non chromée. C'est vraiment là un fait regrettable, car la poudre de Paessler marque un progrès sensible vis-à-vis de la poudre non chromée, par la facilité qu'elle offre dans le remplissage du filtre cloche comme par sa rapidité d'imbibition par la solution tannique. Ces petits avantages cependant disparaissent complètement quand on songe à la malencontreuse progression de cette poudre chromée à absorber les matières non tannantes, ce qui donne au pourcentage de tanin une valeur plus grande que la valeur réelle. Notre méthode officielle actuelle a un défaut, nous le savons, la poudre absorbe les non-tanins en même temps que les tanins, il ne peut être ni bon ni sage de songer à la modifier par la substitution de la poudre du Dr Paessler à la poudre non chromée, si mauvaise soit-elle.

Comme chacun sait, la méthode au filtre rejette les 30-35 premiers centimètres cubes du filtrat pour éliminer autant que possible l'erreur due aux matières soluble de la poudre de peau. Il est bien entendu que le résultat n'est pas complètement atteint ; ainsi, la matière soluble de la poudre de peau venant augmenter le poids des matières non tannantes ne peut tendre qu'à élever le pour cent des non-tanins, le résultat est par hasard rendu plus correct ! D'autre part, avec une poudre chromée, les matières solubles sont ordinairement moindres, il serait donc intéressant de vérifier l'influence sur les résultats de la solubilité variable des différentes poudres. Cependant les différences importantes signalées plus haut entre les pourcentages des non-tanins ne peuvent se rattacher à cette seule cause, il faut y voir sans aucun donte l'influence de la nature même des non tanins des différents extraits analysés.

Les auteurs ont donc entrepris des essais à blanc avec chacune des poudres, d'abord avec l'eau distillée seule, puis avec une solution d'acide acétique à 1/2 %, concentration nécessaire à la méthode de Kopecky. Il parut bon de placer ici des essais avec la poudre de Miller : poudre de peau sans cellulose, chromée et employée comme dans la méthode officielle américaine. Dans chaque essai on pipettait 50 centimètres cubes et les évaporait comme au cours de l'analyse habituelle suivant chacune des méthodes.

Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

A. — Solubilité des poudres, emploi d'eau distillée

Poudres	Résidu sec en milligrammes A	Résidu sec en milligrammes B	Poudres	Résidu sec en milligrammes A	Résidu sec en milligrammes B
1. Poudre A.I.C.I.C. non chromée :			2. Poudre de Kopecky :		
Essai 1	4,4	4,5	Essai 2	1,6	1,7
» 2	5,0	5,0	3. Poudre de Paessler :		
» 3	6,5	6,6	Essai 1	3,3	2,3
2. Poudre de Kopecky :			» 2	3,6	3,7
Essai 1	1,1	1,1	4. Poudre de Willer (AOAC)	3,7	3,7

B. — Solubilité des poudres, emploi d'acide acétique 1/2 %

Poudres	Résidu sec en milligrammes A	Résidu sec en milligrammes B	Poudres	Résidu sec en milligrammes A	Résidu sec en milligrammes B
1. Poudre A.I.C.I.C. non chromée.	Gonflent trop pour permettre la filtration		3. Poudre de Kopecky.	6,0	6,0
2. Poudre de Paessler peu chromée.			4. Méthode américaine (par agitation).	1,6	1,9

Les résultats du tableau A montrent bien que la poudre de Paessler, bien que moins soluble que la poudre non chromée, n'est pas assez insoluble pour expliquer la différence trouvée dans les pour cent de non-tanins trouvés dans les analyses comparatives.

On voit, d'autre part, que c'est la poudre de Kopecky qui a la plus faible quantité de matières solubles à l'eau distillée.

Les résultats du tableau B confirment les difficultés qu'on éprouve en passant au filtre cloche des solutions acides Avec la poudre de Kopecky, on a des résultats bien plus élevés qu'on aurait pu croire, l'accroissement de la solubilité ne peut être dû qu'à l'action dissolvante de l'acide acétique. Les résidus étaient bleuâtres et en les reprenant avec un peu d'eau distillée le liquide donnait bien les réactions qualitatives habituelles du chrome et des sulfates. Il est clair que dans l'analyse d'un extrait, on aura l'erreur la plus grande due à la solubilité en employant la méthode de Kopecky.

Les auteurs s'occupèrent ensuite de l'analyse des jus de tannerie en faisant des détannisations comparatives avec les différentes poudres et les différentes méthodes. Les résultats sont rapportés ci-dessous.

Dans les trois premières colonnes, la poudre employée pour l'analyse par la méthode de Kopecky était fraîchement préparée par l'un des auteurs eu suivant les indications de Kopecky et on l'employait dans l'appareil à agitation.

Dans la colonne 4 on employait la poudre de Kopecky préparée par lui-même et aussi sa méthode par macération. Dans chaque cas la liqueur n'était pas complètement détannisée.

Jus de tannerie (non-tannins %)

Méthode	1	2	3	4
1. A. O. A. C.	5,7	5,8	7,1	5,7
Paessler	4,0	5,6	6.4	4,0
Kopecky	3,2	4,9	6,0	3,2
2. A. O. A. C.	3,9	4.6	6,9	7.3
Kopecky	3.4	4,2	6,1	6,4
3. A. I. C. I. C.	2,5	3,0	3,1	—
Kopecky	2,3	3,0	3,5	—
4. Kopecky	5,6	7,7	5,5	—
A. I. C. I. C.	5,4	6,6	5,4	—
Paessler	5,1	6,3	5,2	—

Ces chiffres font ressortir l'énorme supériorité de la méthode américaine par agitation sur les méthodes au filtre cloche en matière d'analyse de jus ayant servi en tannerie. Ils confirment en outre les réserves formulées par Kopecky : la nécessité, pour obtenir de bons résultats avec la poudre neutralisée de redissoudre le résidu et de faire les corrections pour l'acide libre comme le préconise aussi le Prof. Procter (*Livre de laboratoire des industries du cuir*, 126). Ce procédé, s'il est adopté officiellement, fera de l'analyse des jus une opération fastidieuse. L'importance des résultats obtenus ne justifiera pas cette somme de travail. Dans une tannerie bien conduite, le taux d'acidité des jus est maintenu à peu près constant à chacune des phases du tannage et on pourrait tourner cette difficulté en faisant une correction moyenne qu'on contrôlerait régulièrement de la façon indiquée à quelques semaines d'intervalle.

On apprécie encore mieux les avantages de la méthode américaine par agitation dans l'analyse des jus qu'on sait ne plus contenir pratiquement de tanin. Les analyses sont les suivantes :

Jus de tannerie épuisés

Méthode	Non tanins %	Tanins %
Echantillon I. — *Matières solubles totales* 4,5 %		
A. O. A. C.	4,5	0,0
A. I. C. I. C.	3,7	0,8
Kopecky.	3,6	0,9
Paessler	3,5	1,0
Echantillon II. — *Matières solubles totales* 3,7 %		
A. O. A. C.	3,6	0,1
A. I. C. I. C.	2,9	0,8
Kopecky.	2,6	1,1
Paessler	2,4	1,2
Echantillon III. — *Matières solubles totales* 3,4 %		
A. O. A. C.	3,4	0,0
A. I. C. I. C.	2,8	0,6
Kopecky.	2,6	0,8
Paessler	2,5	0,9

On voit par ce qui précède la supériorité absolue de la méthode de l'A. O. A. C. pour l'analyse des jus aigres de tannerie et il faut se féliciter de son adoption par l'A. I. C. I. C. pour ce cas spécial. On voit aussi combien la méthode de Paessler est inexacte et nous induit en erreur, puisque tous les jus ainsi analysés étaient absolument dépouillés de tout tanin.

L'emploi de la poudre non chromée est à rejeter comme mauvais, on a trouvé que les deux méthodes proposées pour la remplacer étaient plus mauvaises encore. D'autre part, la méthode américaine par agitation est déjà méthode officielle même de l'A.I.C.I.C pour les jus ayant servi, elle est recommandée pour les extraits contenant des quantités d'acide gallique et tolérée dans tous les cas. On comprend donc aisément que les auteurs aient été fortement portés à insister sur l'adoption de la méthode de détannisations de l'A. O. A. C. dans tous les cas et de la rendre officielle pour l'A. I. C. I. C.

Ce n'est d'ailleurs pas une proposition nouvelle pour l'A. I. C. I. C. Le Prof. H. R. Procter l'a déjà faite à la conférence de Leeds en 1902. C'est fort dommage qu'on ne l'ait pas acceptée à cette époque. Aujourd'hui c'est le seul parti qui reste à prendre.

L'exactitude supérieure de cette méthode a été démontrée à intervalles répétés par les Américains et les membres de l'A. I. C. I. C. Les auteurs du présent travail n'ont fait que confirmer ces vues. Une preuve nouvelle en sera faite pas l'analyse des quelques matières tannantes qui suivent :

Méthode	Non tanins %	Tanins %
1. *Extrait sec de Quebracho A*		
Matières solubles totales : 71,8 %. Insolubles : 7,5 %		
A. O. A. C.	10,8	61,0
Kopecky.	10,3	61,5
A. I. C. I. C.	6,5	65,3
Paessler	6,1	65,7
2. *Extrait sec de Quebracho B*		
Matières solubles totales : 73,9 %. Insolubles : 6,5 %		
A. O. A. C.	21,8	55,6
Kopecky.	17,6	59,8
A. I. C. I. C.	12,3	65,1
Paessler	10,1	67,3
3. *Extrait de Quebracho sulfité*		
Matières solubles totales : 77,4 %. Insolubles : 0,0 %		
Kopecky.	21,8	55,6
A. O. A. C.	17,6	59,8
3. *Extrait de Quebracho sulfité*		
Matières solubles totales : 77,4 %. Insolubles : 0,0 %		
A. I. C. I. C.	12,3	65,1
Paessler	10,1	67,3
4. *Echantillon de feuilles de sumac*		
Matières solubles totales : 38,8 %		
A. O. A. C.	16,6	22,2
A. I. C. I. C.	16,2	22,6
Paessler	15,0	23,8
5. *Extrait de Hemlock*		
Matières solubles totales : 46,8 %. Insolubles : 2,7 %		
Kopecky.	24,6	22,2
A. O. A. C.	21,3	25,5
A. I. C. I. C.	17,0	29,8
Paessler	16,0	30,8

Le reste de ce travail de recherches roule sur la détannisation par les quatre méthodes de mélanges arttficiels de tanins et de non-tanins en différentes proportions.

Cette méthode est celle déjà adoptée par Procter et Blockey (*Collegium*, **1903**, 114 et 124) pour un travail de comparaison sur les deux méthodes « officielles ».

Dans le présent travail cependant on a employé dans tous les cas la même quantité (4 grammes par litre) d'acide gallotannique provenant d'un échantillon commercial d'acide gallotannique pur. A cette solution mère on a ajouté des quantités graduellement croissantes de matière non tannante soluble 1/2 gramme, 1 gramme, 1 gramme 1/2 jusqu'à 2 grammes par litre. La façon de calculer les résultats était celle de Procter et Blockley. La première colonne donne le poids de matière employée pour chaque essai et le poids de résidu donné par évaporation de 100 centimètres cubes (2 fois sur 50 centimètres cubes) on peut en tirer la quantité de matière sèche ou au moins non volatile. Les matières totales solubles, le tanin et les non-tanins sont donnés en pour cent de la matière soluble totale sèche du « tanin » employé. Il est facile de voir pour chaque cas l'effet de l'addition des non-tanins en déduisant les chiffres donnés par le dosage du tanin seul dans chaque méthode particulière d'analyse. La cinquième colonne donne la différence entre la quantité de tanin dosée dans l'échantillon pur et la quantité dosée après addition de la substance non tannante. La dernière colonne donne le rapport pour cent entre la quantité de substance non tannante ajoutée, qui a été comptée comme tanin par les différentes méthodes et la quantité de matières solubles non tannantes ajoutée pour 100 de tanin pur.

Dans toutes ces expériences, chaque filtrat du non tanin a été essayé avec la solution à 1 % de sel. Dans tous les cas où la méthode de Kopecky a été employée, on a trouvé du tanin, preuve de l'incomplète absorption par la poudre, ceci ne s'est trouvé dans aucun autre cas.

Le tableau I donne l'analyse du tanin « pur » par chacune des quatre méthodes.

Le tableau II donne les résultats pour les mélanges de tanin et d'acide gallique.

1° Les analyses par la méthode officielle avec poudre non chromée montrent bien l'erreur bien connue causée par l'absorption d'acide gallique dans la partie supérieure du filtre grâce à la poudre de peau n'ayant pas encore réagi. Il est cependant curieux de voir la proportion d'acide gallique ainsi absorbé, restée à peu près constante ;

2° Les analyses à la poudre de Paessler donnent toutes un plus haut pour cent de tanin que les analyses officielles de l'A. I. C. I. C. La proportion d'acide gallique absorbée est notablement plus élevée ;

3° Dans les analyses Kopecky, l'acide gallique ajouté semble retarder l'absorption du tanin par la poudre. Après cette addition d'acide gallique on trouve moins de tanin qu'avant et on a des quantités négatives dans les cinquième et sixième colonnes.

La proportion d'acide gallique continuant à croître, ces valeurs négatives décroissent et finissent par devenir positives.Conclusion : la poudre absorbe des quantités considérables de l'acide gallique et cette erreur cache l'autre ;

4° Dans tous les cas, les analyses par la méthode de l'A. O. A. C. donnent de beaucoup les meilleurs résultats, s'approchant toujours le plus de la vérité. La proportion de l'acide gallique ajouté qui est compté comme tanin est beaucoup plus faible. Ceci confirme le travail de Reed (*American Leather Chemists'Journal*, **1906**, 228).

Le tableau III, qui donne les résultats obtenus avec des mélanges de tanin et de dextrine, montre encore les erreurs dues à l'absorption des matières non tannantes sur les méthodes au filtre cloche. Ces erreurs sont plus grandes dans le cas de la poudre de Paessler. On observe cependant que, la proportion de dextrine devenant plus grande, le pour cent de ce produit compté comme tanin diminue. La raison de ce fait n'est pas bien claire, mais on peut la trouver soit dans le mode opératoire qui consiste à rejeter les 30 premiers centimètres cubes du filtre cloche.soit dans l'influence des quantités variables de dextrine sur l'absorption des autres matières non tannantes. présentes sous forme d'impuretés dans l'échantillon. Dans les analyses Kopecky on a une absorption incomplète, donc des variations irrégulières dans les résultats, comme le montrent les valeurs négatives des colonnes 5 et 6. La méthode américaine montre une très faible absorption de dextrine quelle que soit la proportion, et les résultats militent encore en faveur de la méthode de l'A. O. A. C.

Le tableau IV donne les résultats obtenus avec différentes additions de glucose. On retrouve encore la même situation des méthodes au filtre cloche l'une par rapport à l'autre et vis-à-vis de la méthode par agitation, et les chiffres de tanin qu'elles donnent. Il faut noter qu'avec une augmentation de la proportion de glucose, on arrive à des valeurs négatives dans les deux dernières colonnes. Comme ceci n'est pas dû à une non absorption du tànin, il faut y voir se confirmer les observations de Procter et Blockley sur l'action dissolvante des hydrates de carbone sur la poudre de peau. Cette action s'exagère encore avec la poudre de Paessler. Avec la méthode de Kopecky nous trouvons ici une absorption incomplète qui, s'ajoutant à l'action dissolvante du glucose arrive à donner d'énormes erreurs négatives, d'une irrégularité à laquelle on pouvait s'attendre.

La méthode A. O. A. C. se place encore ici très bien, l'erreur est toujours très faible, elle ne s'accroît pas avec l'augmentation de la proportion de glucose.

Le tableau V montre l'effet produit par des additions croissantes d'acétate de calcium. Ici nous notons tout d'abord que toutes les valeurs des colonnes 5 et 6 sont décidément négatives. On a observé, en outre, que tous les résidus (matières solubles et non-tanins de toutes les méthodes) fonçaient considérablement. Il est inutile d'en chercher bien loin l'explication. La présence des ions calcium et des ions acides gallique et tannique (ions galliques seulement dans les filtrats des non-tanins) provoquent la formation de tannates et de gallates de calcium, ces corps ne tardent pas à s'oxyder quand on évapore leurs solutions aqueuses à la chaleur du bain-marie, ils donnent des produits fortement colorés de composition inconnue que connaissent bien tous ceux qui ont à analyser des jus de basserie.

Ces produits peuvent fort bien perdre une certaine quantité de carbone sous forme de produits de

décomposition volatils et abaisser ainsi le pour cent de tanin donné par l'analyse, mais on peut l'expliquer aussi autrement. Les tannate et gallate de calcium se sont formés par double décomposition, il y a donc eu mise en liberté d'acide acétique qui, lui, a pu se volatiliser. La totalité du produit ajouté n'a donc pas été pesée, lors de la détermination des matières solubles totales et ainsi la quantité de tanin donnée par l'analyse semble avoir baissé.

Dans ce tableau, la colonne la plus significative est celle où l'on voit baisser la quantité de tanin donnée par les analyses, car ici les chiffres obtenus dépendent plus directement des résultats des non-tanins. Si ceux-ci n'étaient affectés que par la présence d'acide gallique, on aurait une erreur à peu près constante, la quantité d'acide gallique ne pouvant varier beaucoup.

A proprement parler, on ne peut comparer les résultats que de chaque mélange, car dans le dosage du « total soluble » nous avons aussi l'erreur due à l'oxydation du tannate de chaux qui varie avec la quantité d'acétate de calcium ajouté et qui n'arrivera à être à peu près constante que quand l'acétate de calcium sera en excès. Comme chaque molécule du tanin de l'acide gallotannique (contenant 6 groupes hydroxyles) exige 3 molécules d'acétate de chaux (Procter et Bennett, *Journ. of the Soc. of Chem. Industr.*, **1906**, 251, 254) 1 gramme de tanin exigera 1 gramme 1/2 d'acétate de chaux pour qu'il y ait excès de ce dernier et cette proportion n'est jamais atteinte dans les essais qui ont été faits. Il est tout à fait possible cependant, que cette erreur variable n'ait qu'une faible influence sur la valeur comparative des résultats et qu'on puisse la négliger.

Les analyses à la poudre de Paessler donnent encore une plus grande quantité de tanin que la méthode A. I. C. I. C., et, comme le chiffre de tanin se trouve abaissé par suite des phénomènes d'oxydation, la poudre de Paessler, grâce à une compensation d'erreurs, donne un pour cent d'erreur moindre. C'est pourquoi dans l'analyse des jus, la poudre de Paessler tendrait à donner un résultat plus près de l'exacte vérité, par sa tendance à absorber des matières non tannantes, mais ce n'est vraiment pas une raison pour la recommander.

Le tableau VI donne les résultats pour les mélanges avec le lactate de calcium. On retrouve précisément les mêmes observations que pour l'acétate de calcium, les résidus sont noirs et s'oxydent. La différence en tanin dosé est encore une quantité négative. Avec le lactate de chaux les différences sont moins grandes mais on le comprend aisément si l'on songe au peu de volatilité de l'acide lactique. Ici encore, en tenant compte du facteur oxydation, on voit que la méthode A. O. A. C. est vraiment bien meilleure que celle de l'A. I. C. I. C. et que la méthode de Paessler est la plus mauvaise. La méthode de Kopecky est tout à fait hors de question, une quantité indéterminée de tanin restant inabsorbée.

Tableau VII. Autres séries avec emploi de sulfate de magnésie (sel d'Epsom). Ici encore la différence dans le tanin dosé est presque toujours une quantité négative, ceci est tout à fait surprenant. Le métal de ce sel est uni à un radical acide fort qui écarte l'hypothèse de la formation d'un tannate ou gallate quelconque. On sait cependant que le tanin peut se combiner avec des sels métalliques, la molécule du tanin absorbant à la fois dans ce cas le radical acide et le radical basique. Il est donc possible que la baisse observée dans la quantité de tanin dosée puisse être attribuée à une transformation de l'acide gallotannique en une sorte de non-tanin. Ce point, cependant, demande à être éclairci.

Dans cette série aussi la méthode américaine donne des résultats en tanin plus bas que les autres méthodes mais, en outre, ces résultats sont les plus proches des chiffres vrais obtenus dans l'analyse de l'acide gallotannique seul, donnés au tableau I.

Le tableau VIII montre les résultats obtenus dans l'emploi de sel marin ajouté en guise de non-tanin. Les analyses par la méthode américaine donnent pratiquement le même chiffre de tanin que sans addition de sel, ce qui est excellent. Les méthodes au filtre cloche donnent encore un moindre pour cent de tanin après addition de sel et la différence est à peu près la même pour chaque proportion de sel. On n'en voit pas bien exactement la cause. Ce n'est certainement pas un cas analogue à celui de l'acétate de chaux, le radical acide du chlorure de sodium est trop fort pour permettre la formation de tannate ou gallate de sodium. De plus, les résidus n'ont pas noirci, comme on l'aurait vu s'il s'était produit une oxydation de quelque importance. Une combinaison moléculaire de sel marin et de tanin semble aussi peu probable. Il est bien connu que les solutions de sel exercent un pouvoir dissolvant sur la substance peau et ceci pourrait bien accroître les non-tanins et faire tomber la quantité de tanin dosée. Mais la baisse observée est telle qu'on peut douter de la cause, si c'est bien là la seule explication à donner des valeurs négatives observées. La concentration de la solution saline est, en effet, il ne faut pas l'oublier, toujours très faible.

Quelle que soit la cause de ces différences, les résultats sont encore là pour justifier l'emploi de la méthode américaine par agitation. La quantité de tanin obtenue est toujours plus grande pour la poudre chromée de Paessler que pour la poudre officielle non chromée. Ceci peut facilement s'expliquer par sa plus grande absorption du sel, on le voit aussi par les quantités négatives plus grandes des deux dernières colonnes. Les analyses Kopecky ont encore donné une absorption incomplète de tanin.

Tableau IX. Analyses de mélanges de bisulfite de soude. Les quantités de tanin trouvé sont encore moindres qu'avant addition de bisulfite. Ceci est dû certainement à une mise en liberté d'anhydride sulfureux et à une baisse correspondante dans le pour cent des matières solubles totales. Comme dans le cas de l'acétate de calcium, cette erreur change avec la proportion de bisulfite employée et seuls les résultats donnés par un même mélange sont strictement comparables. Pour chaque mélange cependant, on voit la méthode américaine donner l'erreur la plus faible. Dans les analyses Kopecky, l'erreur est encore augmentée par la présence d'acide acétique employé dans cette méthode et de ce fait on trouve dans la dernière colonne d'énormes valeurs négatives. C'est encore un puissant motif pour rejeter cette acidification des solutions qu'exige cette méthode. On a vu aussi que dans toutes ces analyses les filtrats de non-tanins contenaient des quantités appréciables de chrome.

Toutes ces expériences ont familiarisé les auteurs avec le mode opératoire de chacune des trois méthodes proposées et dont il a été question au cours de ce travail. Ils sont donc bien placés pour les apprécier et porter un jugement sur chacune d'elles.

1° Méthode et poudre de Kopecky.

Il est difficile de croire qu'on ait eu la poudre dans l'état même où elle était fraîchement préparée ou comme Kopecky lui-même l'employait. La perte de pouvoir absorbant était évidemment due à la conservation de la poudre pendant quelque temps et à la difficulté qu'on éprouve à la réhumidifier même par un trempage de 24 heures. On peut sans doute en reporter la cause au fort chromage qu'elle a subi, mais aussi à l'influence possible de la neutralisation. Il est fort regrettable d'être obligé de renoncer à cette source d'une poudre de peau pratique et bon marché mais le contraire serait fait pour nous surprendre quand on songe aux déboires éprouvés antérieurement dans les différents essais faits en Amérique pour préparer une poudre de peau chromée et sèche qu'on puisse conserver.

L'emploi de solutions acidifiées, nécessaire dans le cas d'une peau neutre, est sujet à objections comme on l'a vu, particulièrement dans le cas d'extraits traités aux sulfites. Si ce procédé devait être choisi comme officiel, il serait tout à fait nécessaire de réduire la quantité d'acide à un minimum. La quantité donnée par Kopecky (5 grammes par litre) semble en tous cas trop grande. De plus, l'addition d'acide acétique à la solution des extraits avant de parfaire le volume de la solution ouvre la porte à bien des critiques à d'autres points de vue tels que l'action sur le tanin, la différence appréciable dans les pour cent obtenus d'insolubles et de matières totales solubles, l'action sur la coloration et les résultats au teintomètre. D'autre part, l'addition de l'acide juste avant la détannisation nécessiterait une autre correction.

2° Méthode de Paessler.

La méthode consistant dans l'emploi du filtre cloche, elle laisse la porte ouverte à toutes les fortes objections qu'on a élevées à différentes reprises contre ce mode opératoire. Les défauts du filtre cloche ont été une fois de plus mis en lumière dans les analyses de ce travail. Le Dr Paessler a donc malheureusement fait une poudre qui, tout en marquant un vrai progrès à certains égards sur la poudre non chromée, se trouve néanmoins posséder une affinité plus grande pour les matières non tannantes. Ce fait est justement un de ceux qu'on cherche le plus à éviter. De plus, on n'a pas vérifié soigneusement les propriétés absorbantes de cette poudre et comme on a déjà éprouvé des difficultés à préparer des poudres de peau chromées et sèches dont la qualité reste constante, il est extrêmement important de vérifier le fait pour celle-ci avant de l'adopter comme poudre officielle.

3° La méthode américaine. Ici, il n'y a aucun doute, on se trouve en présence d'une méthode pratique et sûre, car elle a été soigneusement essayée par des chimistes d'Amérique et d'Europe (*J. Amer. Leather Chem. Ann.*, **1906**, 1, 115). Comparée aux autres méthodes, il semble aux auteurs qu'elle soit en excellente situation. Elle est la plus facile à pratiquer, la plus sûre en principe, la plus exacte pour les résultats fournis et des essais en double concordent parfaitement. Bien plus, malgré ce qu'on pourrait croire du mal que doit donner la préparation de la poudre, les auteurs trouvent que décidément c'est la méthode la plus rapide.

Il est difficile d'avoir deux opinions sur les conclusions à tirer de cet ensemble de faits. En toute sagesse, l'A. I. C. I. C. ne peut accepter ni la méthode du Dr Paessler ni celle de M. Kopecky, c'est parfaitement clair. D'autre part, la méthode américaine de détannisation est bien supérieure à nos méthodes actuelles, c'est encore de toute évidence. Les auteurs insistent donc fortement auprès de la Commission internationale qui travaille en ce moment sur cette question pour recommander l'adoption d'une méthode uniforme et universelle dont les grandes lignes soient celles de la méthode actuellement en usage par l'Association américaine des chimistes du cuir.

TABLEAU I. — Acide gallotannique « pur » du commerce

Grammes par litres	% d'acide gallotannique absorbé			Méthode
	Total soluble	Tanin	Noir tanin	
4,5	100	83,4	16,6	A. O. A. C.
		91,2	8,8	Kopecky
Matières solubles sèches pour		93,9	6,1	A. I. C. I. C.
100 centimètres cubes = 0,3464.		94,6	5,4	Paessler

TABLEAU II. — Mélanges de ce « tanin » avec acide gallique

	Méthode	Non tanin %	Tanin %	Différence en tanin dosé	% de non-tanin sec compté comme tanin
Tanin . . . . = 4,5	A. O. A. C.	32,8	83,4	+ 0,	+ 0,
Acide gallique . . . = 0,5	Kopecky	31,8	84,4	— 6,8	— 42,9
Mat. sol sèches p. 100cc = 0,4606	A. I. C. I. C.	9,7	106,5	+ 12,6	+ 77,7
Matières sol. totales . = 116,2	Paessler	9,0	107,2	+ 12,6	+ 77,7
Tanin . . . . . = 4,5	A. O. A. C.	26,5	98,9	+ 15,5	+ 61,0
Acide gallique . . . = 1,0	Kopecky	37,9	87,5	— 3,7	— 14,5
Mat. sol. sèches p. 100cc = 0,4972	A. I. C. I. C.	11,6	113,8	+ 19,9	+ 78,3
Matières sol. totales . = 126,4	Paessler	9,0	116,4	+ 21,8	+ 85,8

	Méthode	Non-tanin %	Tanin %	Différence en tanin dosé	% de non-tanin sec compté comme tanin
Tanin . . . . . . = 4,5	A. O. A. C.	31,6	105,9	+ 22,5	+ 60,0
Acide gallique . . . = 1,5	Kopecky	25,8	111,7	+ 20,5	+ 54,6
Mat sol. sèches p. 100^{cc} = 0,5450	A. I. C. I. C.	16,0	121,5	+ 27,6	+ 73,8
Matières sol. totales . = 137,5	Paessler	15,3	122,2	+ 27,6	+ 73,8
Tanin . . . . . . = 4,5	A. O. A. C.	44,0	110,1	+ 26,7	+ 49,3
Acide gallique . . . = 2,0	Kopecky	28,7	125,4	+ 34,2	+ 63,2
Mat. sol sèches p. 100^{cc} = 0,5460	A. I. C. I. C.	11,6	132,5	+ 38,6	+ 71,3
Matières sol. totales . = 0,6108	Paessler	7,0	147,1	+ 52,5	+ 97,0

TABLEAU III. — Mélanges du « tanin » et dextrine

	Méthode	Non tanin %	Tanin %	Différence en tanin dosé	% de non-tanin sec compté comme tanin
Tanin . . . . . . = 4,5	A. O. A. C.	25,1	85,6	+ 2,2	+ 20,5
Dextrine . . . . . = 0,5	Kopecky	30,8	79,9	— 12,3	— 24,2
Mat. sol. sèches p. 100^{cc} = 0,4388	A. I. C. I. C.	13,6	97,1	+ 3,2	+ 29,9
Matières sol. totales . = 110,7	Paessler	13,5	97,2	+ 2,6	+ 24,3
Tanin . . . . . . = 4,5	A. O. A. C.	37,8	84,1	+ 0,7	+ 3,2
Dextrine . . . . . = 1,0	Kopecky	42,6	79,3	— 11,9	— 54,3
Mat. sol sèches p. 100^{cc} =	A. I. C. I. C.	22,8	99,1	+ 5,2	+ 23,4
Matières sol. totales . =	Paessler	26,4	95,1	+ 0,9	+ 4,1
Tanin . . . . . . = 4,5	A. O. A. C.	48,8	84,4	+ 1,0	+ 3,0
Dextrine . . . . . = 1,0	Kopecky	57,2	76,0	— 15,2	— 45,8
Mat. sol. sèches p. 100^{cc} = 0,5280	A. I. C. I. C.	33,6	99,6	+ 5,7	+ 17,2
Matières sol. totales . = 133,2	Paessler	33,3	99,9	+ 5,3	+ 16,0
Tanin . . . . . . = 4,5	A. O. A. C.	60,0	85,6	+ 2,2	+ 4,8
Dextrine. . . . . = 2,0	Kopecky	57,4	89,5	— 2,7	— 5,7
Mat. sol. sèches pour 100^{cc} . . . . . = { 0,5764 / 0,5814	A. I. C. I. C.	45,4	101,5	+ 7,6	+ 16,2
Matières solubles totales . . . . . = { 145,6 / 146,9	Paessler	46,9	100,0	+ 4,5	+ 11,5

TABLEAU IV. — Mélanges de tanin et glucose

	Méthode	Non tanin %	Tanin %	Différence en tanin dosé	% de non-tanin sec compté comme tanin
Tanin . . . . . . = 4,5	A. O. A. C.	24,2	85,9	+ 2,5	+ 24,7
Glucose. . . . . . = 0,5	Kopecky	40,3	69,8	— 21,4	— 211,8
Mat. sol. sèches p. 100^{cc} = 0,4364	A. I. C. I. C.	16,0	94,1	+ 0,2	+ 2,0
Matières sol. totales . = 110,1	Paessler	15,8	94,3	— 0,3	— 2,9
Tanin . . . . . . = 4,5	A. O. A. C.	33,9	86,8	+ 3,4	+ 16,4
Glucose. . . . . . = 1,0	Kopecky	51,3	69,4	— 21,8	— 153,1
Mat. sol. sèches p. 100^{cc} = 0,4788	A. I. C. I. C.	28,5	92,2	+ 1,7	+ 8,2
Matières sol. totales . = 120,7	Paessler	26,2	94,5	— 0,1	— 0,4
Tanin . . . . . . = 4,5	A. O. A. C.	41,1	89,2	+ 5,8	+ 19,1
Glucose. . . . . . = 1,5	Kopecky	62,6	67,7	— 23,5	— 77,5
Mat sol. sèches p. 100^{cc} = 0,4788	A. I. C. I. C.	43,1	87,2	— 6,7	— 22,1
Matières sol. totales . = 130,3	Paessler	39,2	91,1	— 3,5	— 11,5
Tanin . . . . . . = 4,5	A. O. A. C.	60,6	81,6	— 1,8	— 4,2
Glucose. . . . . . = 2,0	Kopecky	99,1	43,1	— 48,1	— 113,9
Mat. sol. sèches p. 100^{cc} = 0,5528	A. I. C. I. C.	50,7	91,5	— 2,4	— 5,7
Matières sol. totales . = 142,2	Paessler	50,7	91,5	— 3,1	— 7,3

TABLEAU V. — Mélange de tanin et acétate de chaux

	Méthode	Non tanin °/₀	Tanin °/₀	Différence en tanin dosé	°/₀ de non tanin sec compté comme tanin
Tanin . . . . . . = 4,5	A. O. A. C.	25,4	80,2	— 3,2	— 57,1
Acétate de chaux . . = 0,5	Kopecky	38,5	67,1	— 24,1	— 430,3
Mat sol. sèches p. 100cc = 0,4188	A. I. C. I. C.	24,3	81,3	— 12,6	— 225,0
Matières sol. totales . = 105,6	Paessler	20,0	85,6	— 9,0	— 160,7
Tanin . . . . . . = 4,5	A. O. A. C.	37,7	76,5	— 6,9	— 48,6
Acétate de chaux . . = 1,0	Kopecky	53,1	61,1	— 30,1	— 212,0
Mat. sol. sèches p. 100cc = 0,4578	A. I. C. I. C.	28,3	75,9	— 18,0	— 126,7
Matières sol. totales . = 114,2	Paessler	34,2	80,0	— 14,6	— 102,7
Tanin . . . . . . = 4,5	A. O. A. C.	49,6	75,7	— 7,8	— 34,3
Acétate de chaux . . = 1,5	Kopecky	64,4	60,9	— 30,3	— 119,7
Mat. sol sèches p. 100cc = 0,4968	A. I. C. I. C.	49,0	76,9	— 17,9	— 69,1
Matières sol. totales . = 125,3	Paessler	47,5	77,8	— 16,8	— 66,4
Tanin . . . . . . = 4,5	A. O. A. C.	61,8	73,5	— 9,9	— 25,2
Acétate de chaux . . = 2,0	Kopecky	78,5	56,8	— 3,44	— 97,4
Mat. sol. sèches p. 100cc = 0,5364	A. I. C. I. C.	63,1	72,2	— 21,7	— 61,5
Matières sol. totales . = 135,3	Paessler	59,0	76,3	— 18,3	— 51,8

TABLEAU VI. — Mélanges de tanin et lactate de chaux

	Méthode	Non tanin °/₀	Tanin °/₀	Différence en tanin dosé	°/₀ de non tanin sec compté comme tanin
Tanin . . . . . . = 4,5	A. O. A. C.	24,6	83,0	— 0,4	— 5,2
Lactate de chaux . . = 0,5	Kopecky	35,7	71,9	— 19,3	— 253,9
Mat. sol. sèches p. 100cc = 0,4268	A. I. C. I. C.	17,2	90,4	— 3,5	— 46,0
Matières sol. totales . = 107,6	Paessler	16,0	91,6	— 3,0	— 39,4
Tanin . . . . . . = 4,5	A. O. A. C.	33,7	86,0	+ 2,6	+ 14,7
Lactate de chaux . . = 1,0	Kopecky	45,6	72,1	— 19,5	— 107,9
Mat. sol. sèches p. 100cc = 0,4668	A. I. C. I. C.	28,8	88,9	— 5,0	— 28,2
Matières sol. totales . = 107,6	Paessler	25,2	92,9	— 2,1	— 14,7
Tanin . . . . . . = 4,5	A. O. A. C.	43,7	82,3	— 1,1	+ 4,2
Lactate de chaux . . = 2,0	Kopecky	65,8	60,2	— 31,0	— 119,2
Mat. sol. sèches p. 100cc = 0,4996	A. I. C. I. C.	37,7	88,3	— 5,6	— 21,5
Matières sol. totales . = 126,0	Paessler	33,1	92,9	— 1,7	— 6,5
Tanin . . . . . . = 4,5	A. O. A. C.	52,9	83,2	— 0,2	— 0,5
Lactate de chaux . . = 2,0	Kopecky	53,3	82,8	— 8,4	— 23,2
Mat sol. sèches p. 100cc = 0,5398	A. I. C. I. C.	47,7	88,4	— 5,5	— 15,2
Matières sol. totales . = 136,1	Paessler	43,7	92,4	— 2,2	— 6,6

TABLEAU VII. — Mélanges de tanin et sulfate de magnésie

	Méthode	Non tanin °/₀	Tanin °/₀	Différence en tanin dosé	°/₀ de non tanin sec compté comme tanin
Tanin . . . . . . = 4,5	A. O. A. C.	32,2	85,0	+ 1,6	+ 9,3
SO^4Mg, 7 H^2O . . . = 0,5	Kopecky	42,5	74,7	— 16,5	— 95,9
Mat. sol. sèches p. 100cc = 0,4644	A. I. C. I. C.	29,8	87,4	— 6,5	— 37,7
Matières sol totales = 117,2 °/₀	Paessler	27,3	89,9	— 4,7	— 27,3
Tanin . . . . . . = 4,5	A. O. A. C.	48,3	84,9	+ 1,5	+ 4,5
SO^4Mg, 7 H^2O . . . = 1,0	Kopecky	60,2	73,0	— 18,2	— 54,2
Mat. sol. sèches p. 100cc = 0,5280	A. I. C. I. C.	49,1	84,1	— 9,8	— 29,5
Matières sol. totales . = 132,2 °/₀	Paessler	44,4	88,8	— 5,8	— 17,4
Tanin . . . . . . = 4,5	A. O. A. C.	66,4	81,1	— 2,3	— 4,8
SO^4Mg, 7 H^2O . . . = 1,0	Kopecky	76,5	71,0	— 20,2	— 42,5
Mat. sol. sèches p. 100cc = 0,5452	A. I. C. I. C.	64,2	83,3	— 10,6	— 22,3
Matières sol. totales . = 147,5 °/₀	Paessler	69,7	86,8	— 7,8	— 16,5
Tanin . . . . . . = 4,5	A. O. A. C.	84,1	80,9	— 2,5	— 3,8
SO^4Mg, 7 H^2O . . . = 2,0	Kopecky	94,7	70,3	— 20,9	— 32,1
Mat sol. sèches p. 100cc = 0,6540	A. I. C. I. C.	80,3	84,7	— 9,2	— 14,1
Matières sol. totales . = 165,0	Paessler	78,6	86,4	— 8,2	— 12,6

TABLEAU VIII. — Mélange de tannin et de sel marin

	Méthode	Non tanin %	Tanin %	Différence en tanin dosé	% de non tanin sec dosé comme tanin
Tanin . . . . = 4,5	A. O. A. C.	27,6	85,0	+ 1,6	+ 12,7
Sel . . . . = 0,5	Kopecky	42,5	70,1	— 29,1	— 167,4
Mat. sol. sèches p. 100cc = 0.4464	A. I. C. I. C.	28,2	84,4	— 9,5	— 75,5
Matières sol. totales . = 112,6 %	Paessler	24,1	88,5	— 1,1	— 40,4
Tanin . . . . = 4,5	A. O. A. C.	41,7	83,4	—	—
Sel . . . . = 1,0	Kopecky	55,7	69,4	— 21,8	— 86,8
Mat. sol. sèches p. 100cc = 0,4960	A. I. C. I. C.	45,3	79,8	— 14,1	— 56,1
Matières sol. totales . = 112,6 %	Paessler	35,4	89,7	— 4,9	— 19,6
Tanin . . . . = 4,5	A. O. A. C.	54,1	83,4	—	—
Sel . . . . = 1,5	Kopecky	72,0	65,5	— 25,7	— 68,5
Mat. sol. sèches p. 100cc = 0,5452	A. I. C. I. C.	57,0	80,5	— 13,4	— 36,0
Matières sol. totales . = 137,5 %	Paessler	53,0	84,5	— 10,1	— 27,0
Tanin . . . . = 4,5	A. O. A. C.	66,9	82,9	— 6,5	— 1,0
Sel . . . . = 2,0	Kopecky	84,9	64,9	— 26.3	— 52,8
Mat. sol. sèches p. 100cc = 0,5940	A. I. C. I. C.	69,3	80,5	— 13,4	— 27,3
Matières sol. totales . = 149,8 %	Paessler	61,8	88,0	— 6,6	— 13,2

TABLEAU IX. — Mélanges de tanin et de bisulfite de soude

	Méthode	Non tanin %	Tanin %	Différence en tanin dosé	% de non-tanin sec compté comme tanin
Tanin . . . . = 4,5	A. O. A. C.	26,0	81,5	— 1,9	— 25,3
$NaHSO^3$ . . . . . . = 0,5	Kopecky	36,0	71,5	— 19,7	— 261,6
Mat. sol. sèches p. 100cc = 0,4264	A. I. C. I. C.	26,5	81,0	— 12,9	— 172,6
Matières sol. totales . = 107,5 %	Paessler	17,9	89,6	— 7,5	— 66,6
Tanin . . . . = 4,5	A. O. A. C.	37,1	76,4	— 7,0	— 51,8
$NaHSO^3$ . . . . . . = 1,0	Kopecky	49,4	64,1	— 27,1	— 200,7
Mat. sol. sèches p. 100cc = 0,4500	A. I. C. I. C.	33,2	80,3	— 13,6	— 100,7
Matières sol. totales . = 113,5 %	Paessler	27,2	86,3	— 8.3	— 61,5
Tanin . . . . = 4,5	A. O. A. C.	45,4	77,8	— 5,6	— 24,1
$NaHSO^3$ . . . . . . = 1,5	Kopecky	65,5	57,7	— 33,5	— 144,4
Mat sol. sèches p. 100cc = 0,4884	A. I. C. I. C.	53,6	70,2	— 23,7	— 102,1
Matières sol. totales . = 123,2 %	Paessler	40,1	83,1	— 11,5	— 49,6
Tanin . . . . = 4,5	A. O. A. C.	53,4	79,6	— 3,8	— 11,5
$NaHSO^3$ . . . . . . = 2,0	Kopecky	76,5	56,5	— 34,7	— 105,1
Mat. sol. sèches p. 100cc = 0,5272	A. I. C I. C.	57,7	75,3	— 18,6	— 56,4
Matières sol. totales . = 133,0 %	Paessler	51,1	81,9	— 12,8	— 38,8

TABLEAU X. — Mélanges de tannin et d'acide oxalique

	Méthode	Non-tanin %	Tanin %	Différence en tanin dosé	% de non-tanin sec compté comme tanin
Tanin . . . . = 4,5	A. O. A. C.	13,8	84,8	+ 11,4	+ 132,5
Acide oxalique . . . = 0,5	Kopecky	12,1	96,5	+ 5,3	+ 61,6
Mat. sol. sèches p. 100cc = 0,4520	A. I. C. I. C.	14,7	93,9	—	—
Matières sol. totales . = 108,6 %	Paessler	6,5	102,1	+ 7,5	+ 88,2
Tanin . . . . = 4,5	A. O. A. C.	16,2	97,8	+ 11,4	+ 102,3
Acide oxalique . . . = 1,0	Kopecky	13,6	100,4	+ 9,2	+ 65,7
Mat. sol. sèches p. 100cc = 0,4520	A. I. C. I. C.	20,6	93,4	+ 0,5	+ 3,5
Matières sol. totales . = 114,0 %	Paessler	9,8	105,2	+ 10,6	+ 75,7
Tanin . . . . = 4,5	A. O. A. C.	20,5	104,6	+ 21,2	+ 84,4
Acide oxalique . . . = 1,5	Kopecky	26,5	98,6	+ 7,4	+ 29,5
Mat. sol. sèches p. 100cc = 0,4960	A. I. C. I. C.	23,0	102,1	+ 2.8	+ 32,7
Matières sol. totales . = 125,1 %	Paessler	9,9	115,2	+ 20,6	+ 82,0
Tanin . . . . = 4,5	A. O. A. C.	27,8	105,0	+ 21,6	+ 65,8
Acide oxalique . . . = 2,0	Kopecky	32,2	100,6	+ 9,4	+ 31,7
Mat. sol. sèches p. 100cc = 132,8 %	A. I. C. I. C.	25,8	107,0	+ 13,1	+ 39,9
Matières sol. totales . = 132,8 %	Paessler	19,1	113,7	+ 19,1	+ 58,2

TABLEAU XI. — Copeaux de quania seuls

	Méthode	Non-tanin %	Tanin %	Différence en tanin dosé	% de non-tanin sec compté comme tanin
Tanin . . . . = 0	A. O. A. C.	17,3	3,2	— 80,2	+ 15,97
Mat. sol sèches p. 100cc = 0,815	Kopecky	16,9	3,6	— 87,6	+ 17,45
Matières sol. totales . = 20,16 %	A. I. C. I. C.	14,1	6,4	— 87,5	+ 31,45
	Paessler	12,7	7,9	— 86,3	+ 38,3

L'analyse des jus de chrome dans le procédé de tannage à un bain.

Par les **Prof. H.-R. Procter** et **Douglas Mc Candlish.**

(*Journ. of the Society of Chem. Industry*, mai **1907**, p. 458. *Collegium*, 247-254, **1907**.)

Le rapide développement de l'industrie du tannage au chrome au cours de ces dernières années, a provoqué l'éclosion de méthodes convenables pour le contrôle chimique des diverses opérations qui se succèdent dans ce procédé de tannage.

Une des plus importantes matières que le chimiste ait à régler, c'est la force des jus de chrome qu'on emploie dans les procédés de tannage à un bain et à deux bains. Dans le premier de ces procédés, les peaux sont tannées au moyen de liqueurs basiques de chrome qu'on prépare de différentes façons. Les méthodes les plus courantes de préparation sont : la neutralisation partielle d'une solution d'un sel de chrome normal (l'alun de chrome habituellement) ou la réduction du bichromate de potasse par le glucose en présence d'une certaine quantité d'acide sulfurique concentré. Les sels basiques de chrome présents dans ces solutions peuvent être fixés par la peau qui se trouve ainsi convertie en cuir. Aussi longtemps que le rapport du chrome à l'acide dans la solution se maintient en dedans de certaines limites, le tannage se poursuit ; mais, après avoir employé le bain pendant un certain temps, le rapport se trouve modifié et l'action tannante diminue, le tannage n'avance pas comme dans le bain neuf. Dans ces jus, il faut donc que le chimiste établisse les quantités d'acide et de chrome nécessaires pour remonter le bain et le remettre en l'état primitif.

On a proposé différentes méthodes pour arriver à connaître la composition des jus de chrome usagés et parmi les plus récentes contributions sur le sujet, il est paru un mémoire de F. Kopecky dans le journal de l'A. L. C. A, vol. I, p. 261. On y décrit une méthode pour l'analyse des jus de chrome à un bain et on dose l'acidité au moyen de la magnésie. On fait bouillir le jus de chrome avec du carbonate de magnésie, on filtre le précipité d'hydrate d'oxyde de chrome et l'excès de carbonate de magnésie, on dose la quantité de sel de magnésie dans le filtrat, et on remonte par calcul à la quantité d'acide existant dans la liqueur primitive, soit à l'état libre, soit combiné au chrome. Le dosage de la magnésie exige au moins 6 heures avant d'avoir le résultat. A part cela, la méthode ne semble présenter aucune difficulté.

Les auteurs ont d'abord essayé de doser l'acidité en évaluant le gaz carbonique dégagé par un volume connu de liqueur, agissant à l'ébullition sur un carbonate. On a trouvé, en effet, que le gaz carbonique dégagé par un volume donné d'une liqueur titrée d'acide agissant sur un carbonate pouvait être absorbé par une liqueur titrée de soude. On dosait le carbonate de soude produit par 2 titrages acidimétriques à la phénolphtaléine et à l'hélianthine. Le gaz carbonique qu'on trouve ainsi correspond très exactement à la quantité théorique. Quand on applique cette méthode à une solution d'alun de chrome, on trouve bien moins de CO^2 que ne l'indique la réaction.

$$K^2SO^4 . Cr^2(SO^4)^3 + 3\,CaCO^3 + 3\,H^2O \;=\; K^2SO^4 + Cr^2(OH)^6 + 3\,CO^2 + 3\,CaSO^4$$

On a substitué au carbonate de chaux les carbonates de zinc, de baryte et de magnésie, on n'a pu arriver à avoir la quantité de gaz carbonique voulue. On a donc arrêté tous essais dans ce sens.

F. W. Alden, *Journ.* A.L.A.C. 1, 174, préconise un procédé. Il ajoute la liqueur de chrome à un excès de carbonate de soude bouillant et de force connue, on filtre le précipité d'hydrate et on titre l'excès d'alcali dans une portion aliquote du filtrat.

Comme l'hydrate d'oxyde de chrome entraîne avec lui une certaine quantité de carbonate de soude, pour supprimer cette cause d'erreur autant que possible il fait un second essai en précipitant le chrome avec la quantité d'alcali obtenue dans le premier cas. Alden obtient ainsi des résultats concordants qui sont suffisamment exacts pour la pratique.

Les auteurs ont trouvé que l'acidité des jus de chrome peut être déterminée avec rapidité et exactitude en titrant la solution à l'ébullition à l'aide de la soude et en employant la phénolphtaléine comme indicateur. On a fait la preuve de l'exactitude du procédé en titrant des solutions d'alun de chrome et de chlorure de chrome dans différentes conditions. Dans le premier cas, on prenait dans une capsule de porcelaine de taille convenable 25 centimètres cubes d'une solution à 10 % d'alun de chrome pur et recristallisé, on diluait à 200 centimètres cubes avec de l'eau distillée, et on ajoutait 3-4 centimètres cubes d'une solution de phénolphtaléine à 1 %. On faisait bouillir alors la solution diluée, on titrait à l'ébullition avec de la soude N/1 en agitant constamment. Quand on approchait du point final, ce qu'on reconnaît facilement à la disparition plus lente de la coloration rouge, on enlève le

brûleur de dessous la capsule et on finit le titrage. S'il y a excès d'alcali, on s'en aperçoit à la coloration rouge du bord du liquide de la capsule, car l'hydrate d'oxyde de chrome précipité s'y attache facilement. On a fait différents titrages avec l'alun de chrome et le chlorure, et on a calculé respectivement l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique combiné au chrome. Dans le premier cas, la théorie indique 29,45 gr. d'acide sulfurique combiné au chrome dans 100 grammes de sel. On a trouvé (moyenne de 3 dosages) 29,06 %, dans le second cas pour l'acide chlorhydrique combiné au chrome dans Cr^2Cl^6, 12 H^2O est 40,99 %. On a trouvé (moyenne de 3 dosages) 40,5 %.

Comme dans les jus de chrome usagés, il peut se trouver de la substance peau dissoute et d'autres matières organiques, on a pensé que ces composés pourraient peut-être gêner la titration, on a donc recherché l'effet des gélatines peptonisées et d'autres matières organiques sur le dosage. On a préparé comme suit une solution de gélatine peptonisée : 5 grammes de gélatine étaient mis à tremper dans l'eau et dissous au B. M. pour faire 50 centimètres cubes on ajoutait 10 centimètres cubes de soude N/1 et on continuait à chauffer pendant 20 minutes, on ajoutait alors 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique N/1, le volume était porté à 100 centimètres cubes et on filtrait la solution.

On ajoutait alors aux 25 centimètres cubes de la solution à 10 % d'alun de chrome 10 centimètres cubes de cette solution de peptones, et on faisait bouillir 1 heure dans un Erlenmeyer, le contenu était passé dans la capsule de porcelaine et titré comme à l'ordinaire. Les résultats obtenus furent presque les mêmes que dans le cas précédent. Le pour cent d'acide sulfurique, en employant l'alun de chrome, fut de 29,20 et avec le chlorure de chrome le pour cent d'acide chlorhydrique fut de 40,40. La présence de la gélatine peptonisée cause bien quelque mousse quand on fait bouillir la solution pour le titrage et cette mousse empêche l'observation du point final. L'addition de quelques gouttes d'essence de térébenthine à la solution empêche complètement ce phénomène.

On a préparé alors soigneusement un jus de chrome à un bain contenant 5 % acide sulfurique pur, 6 % chromate de potassium recristallisé, et 7 % de glucose. Comme les 2/5 de l'acide sulfurique sont convertis en sulfate de potasse, l'acide combiné au chrome ou l'acide libre ne s'élève qu'à 3 %. On a trouvé par titration une quantité légèrement supérieure. Cette différence est due sans doute à la formation d'acides organiques par oxydation du glucose par le bichromate.

Le dosage du chrome par la méthode pondérale est un procédé long, et le lavage de l'hydrate d'oxyde précipité est quelque peu ennuyeux. Aussi, il est peu recommandable quand il s'agit de doser rapidement un jus de chrome.

Le Prof. H. R. Procter, dans son *Livre de laboratoire des industries du cuir*, p. 145, mentionne l'emploi de peroxyde de sodium pour l'oxydation du chrome en solution. Cette idée a été appliquée par Alden (*Journ.* A. L. C. A., 1, p. 174). Les auteurs ont essayé cette méthode dans différentes conditions et l'ont trouvée très satisfaisante, mais ils proposent le mode opératoire suivant comme plus commode à pratiquer.

On pèse ou on pipette dans un bécherglass une quantité de jus de chrome telle qu'elle contienne de 0,3 gr. à 0,5 gr. d'oxyde. On amène à 100 centimètres cubes environ par dilution avec de l'eau distillée. On couvre le vase à précipiter avec un verre de montre et on ajoute succeesivement 3 grammes de peroxyde de sodium environ, par portions d'un gramme à la fois, à la solution froide. Après chaque addition, on replace rapidement le verre de montre et quand la grande effervescence a cessé, la solution est agitée avec une baguette de verre. La liqueur qui a pris alors une couleur jaune rougeâtre est chauffée à la flamme d'un Bunsen, jusqu'à ébullition, et on fournit le chauffage pendant 15 minutes au moins. A ce moment, tout le peroxyde de sodium doit être décomposé, et il n'y a plus trace d'effervescence dans le liquide. La solution qui a pris alors la couleur jaune du chromate de soude est transvasée dans une fiole jaugée de 250 centimètres cubes, puis refroidie. On parfait le volume à l'eau distillée.

On prend des portions de 50 centimètres cubes qu'on mesure et qu'on met dans des fioles à titration, on acidifie à l'acide chlorhydrique jusqu'à faire virer la couleur jaune à la couleur rouge de l'acide chromique, on ajoute 10 centimètres cubes d'une solution à 10 % d'iodure de potassium, et l'iode mis en liberté est titré à l'hyposulfite de soude N/10. Chaque centimètre cube d'hyposulfite employé représente 0,0049 de bichromate de potasse, ou 0,00173 gr. de chrome. On peut en tirer facilement la quantité de chrome présente dans la solution primitive.

En employant cette méthode, on a dosé le chrome dans l'alun de chrome et le chlorure de chrome, en ajoutant de la gélatine peptonisée et du glucose à des volumes mesurés de solutions de ces sels, pour imiter plus exactement une liqueur usagée.

Chlorure de chrome. — 20 centimètres cubes d'une solution à 5 % de chlorure de chrome cristallisé mélangés à 0,25 gr. de platine peptonisée et 0,25 gr. de glucose ont donné 19,07 % et 19,11 % de chrome. Mélangés à 0,3 gr. de gélatine peptonisée et 0,3 de glucose, on a trouvé 19,11 %.

La quantité théorique de chrome dans Cr^2Cl^6, 12H^2O est 19,50 %, mais la moyenne de 2 dosages de chrome en poids dans cet échantillon n'a donné que 19,10 %, ceci dû probablement à l'humidité de l'échantillon

Alun de chrome. — 25 centimètres cubes d'une solution d'alun de chrome à 10 % mêlés à 0,25 de gélatine peptonisée, 1 gramme de glucose donne 10,33 % et 10,20 % de chrome ; avec addition de 0,25 de gélatine peptonisée, 1 gramme de glucose et 0,25 gr. de formaldéhyde, on a trouvé 10,20 %.

Le pourcentage théorique de chrome dans l'alun de chrome est 10,42.

Le chrome fut dosé dans le jus de glucose dont on a parlé, qui contient 6 % de bichromate de potassium, soit 2,12 % de chrome. On a trouvé par la méthode ci-dessus 2,10 %.

Les résultats qui précèdent montrent que la méthode est très bonne et se recommande particulièrement pour le dosage du chrome en solution. Pour le dosage du chrome dans les cendres du cuir où il existe sous forme d'oxyde de chrome calciné insoluble dans beaucoup de réactifs, la méthode de Procter et Searle est plus convenable que celle qu'on vient de décrire.

GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE

Emploi de fours mécaniques pour le grillage des pyrites

Par MM. E. Hartmann et F. Benker.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, XIX, p. 1125).

Dans un article tout récent (1), nous indiquions que les fours mécaniques destinés au grillage des pyrites ont trouvé un accueil favorable en Europe et qu'ils ont fourni les meilleurs résultats.

Nous nous proposons de décrire ici les principales constructions en usage en Allemagne jusqu'à ce jour et de combattre l'opinion erronée que quelques techniciens se font encore sur les avantages de ces fours.

En terminant, nous parlerons du four Ducco qui est resté à peu près inconnu jusqu'à ce jour et qui diffère complètement des fours mécaniques en usage jusqu'à maintenant.

Tous les fours utilisés actuellement en Allemagne sont des modifications du four inventé par les frères Mac Dougall de Liverpool. L'historique du développement de ce four a été déjà faite par Lunge dans son traité de la fabrication de l'acide sulfurique (2). Nous renvoyons, en outre, aux très intéressants articles du même auteur, sur le four mécanique de Hermann Frasch (3), sur la fabrication de l'acide sulfurique en Amérique (4) et enfin sur les autres fours mécaniques de grillage (5), bien que ces derniers n'aient pas trouvé d'applications industrielles du moins à notre connaissance.

Parmi les autres modifications du four Mac Dougall, nous citerons le four Klepetko sur lequel nous reviendrons plus loin et les fours Lucifer, Sjöstädt et Meyer qui se différencient principalement par la construction de l'agitateur, la façon dont il est commandé et le dispositif adopté pour refroidir les palettes de cet agitateur. Ces derniers fours sont plutôt destinés aux opérations métallurgiques et présentent moins d'intérêt pour nous.

Les avantages principaux du four Mac Dougall résident dans sa construction simple et solide, dans son prix d'installation peu élevé et dans la modicité de ses frais de fonctionnement.

La forme cylindrique de ses parois extérieures qui sont maçonnées dans une enveloppe en tôle de 6 millimètres d'épaisseur lui assure une très grande résistance. L'agitateur tournant composé d'un arbre vertical portant des bras amovibles est simple et fournit de longs services. La dépense de première installation d'un four de 33 mètres carrés de surface de grillage est de 11 000 francs environ, ce qui correspond à 330 francs par mètre carré. Cette dépense peut paraître élevée si on la compare au coût d'un four Maletra ; mais ce surplus est plus que compensé par les avantages du four mécanique, avantages sur lesquels nous reviendrons plus loin. Les fours Mac Dougall employés aujourd'hui sont sûrement les plus simples de tous les fours mécaniques. Leur conduite est facile et peut être confiée à n'importe quel ouvrier intelligent. Leur fonctionnement est économique au double point de vue de la dépense de force motrice et de la main-d'œuvre et la désulfuration peut être poussée aussi loin qu'on le désire. La capacité de production dépend nécessairement de la surface des soles, comme dans tous les autres fours et, en outre, de la vitesse de rotation de l'agitateur. Elle est aussi influencée par les dispositions employées pour éviter les pertes de chaleur.

Sur l'une des soles, la pyrite est entraînée du centre vers la périphérie, tandis que sur la suivante elle progresse en sens inverse, de la périphérie vers le centre et ainsi de suite. La matière à griller se trouve ainsi brassée d'une façon active et régulière. De plus, elle se trouve mélangée intimement à chacune de ses chutes d'une sole à l'autre, ce qui facilite remarquablement son contact avec l'air.

Le four Frasch qui est la première et la plus ancienne modification du four Mac Dougall sert principalement au grillage des sulfures métalliques résultant de la purification des pétroles bruts riches en soufre. La modification apportée par Frasch réside dans l'emploi d'une circulation d'eau pour assurer le refroidissement de l'arbre principal et des bras de l'agitateur.

Cet appareil n'est pas employé sur le continent par les fabriques d'acide sulfurique et il y a peu de chances qu'il le soit maintenant, étant donné le degré de perfection atteint aujourd'hui par les autres fours mécaniques. Aussi nous dispenserons-nous de le décrire plus explicitement, d'autant plus que cette description se trouve dans l'ouvrage déjà cité de Lunge.

Les trois types de fours les plus intéressants pour l'application qui nous occupe sont le four Herreshoff, le four O'Brien et le four Kauffmann, appelé autrefois four Humboldt.

Parmi ces trois types de fours, le four Herreshoff doit être le plus répandu, car il est le plus ancien; le brevet américain date du 24 mars 1896 et porte le numéro 556750. Dans son pays d'origine aussi bien que sur le continent, on le préfère au four O'Brien. Cette opinion est partagée par l'ingénieur Peter S. Gilchrist, de Charlotte (Etats-Unis) avec lequel nous sommes en relations, et par Walter Renton Ingalls.

Mais le four O'Brien qui est aussi breveté aux Etats-Unis (n° 673174 du 30 avril 1901) est non seulement répandu en Italie et en Espagne, mais aussi dans les fabriques allemandes d'acide sulfurique.

Les brevets Kauffmann datent du 7 février 1903 et du 1er mars 1904.

Ces trois fours sont, comme nous l'avons dit, des modifications du four Mac Dougall. Ils se composent eux aussi d'un certain nombre de soles ou de grilles circulaires superposées traversées par un axe creux vertical disposé de plusieurs façons différentes. Cet axe creux porte des bras montés diversement et munis de dents à la façon d'un râteau.

(1) *Z. angew. Ch.*, XIX, p. 132 [**1906**]. — (2) *Handbuch der Schwefelsäurefabrikation*, 3e édition, p. 296.
(3) *Z. angew. Ch.*, VII, p. 15 et suiv. (**1894**). — (4) *Z. angew. Ch.*, VII, p. 133 (**1894**).
(5) *Handbuch der Schwefelsäurefabrikation.*

L'axe tourne lentement sur lui-même et les dents des bras retournent continuellement la matière à griller. Celle-ci tombe de sole en sole tantôt par le centre, tantôt par la périphérie jusqu'à la partie inférieure de l'appareil ; les cendres sont prises à cet endroit et évacuées automatiquement.

Ces trois types de fours possèdent en outre un dispositif réglable et automatique amenant le produit à griller. L'entrée de l'air nécessaire à la combustion s'effectue par l'étage inférieur ; l'air traverse donc le four en sens inverse du minerai et l'air frais vient d'abord en contact avec des sulfures presque complètement grillés. Ces trois modèles de fours possèdent, en outre, des dispositifs permettant de faire affluer l'air sur chacune des soles si le besoin s'en fait sentir.

Contrairement à ce qui se passe dans le four Rasch, l'axe vertical et les bras mobiles de ces trois fours sont uniquement refroidis par une circulation d'air. O'Brien a construit quelques fours dans lesquels ces parties sont refroidies par circulation d'eau, mais nous ne pensons pas que ce modèle soit représenté sur le continent.

Comme la progression du minerai s'effectue d'une façon entièrement automatique et que les portes de travail des différentes soles n'ont besoin d'être ouvertes que dans des cas exceptionnels, l'arrivée d'air peut être réglée à volonté et très exactement. La richesse des gaz en acide sulfureux et en oxygène peut être maintenue constante dans de très étroites limites.

Ces trois types de fours étant construits sur les mêmes principes peuvent revendiquer les mêmes avantages essentiels. Ces avantages sont les suivants :

1° Marche complètement automatique et très régulière ; 2° Grillage régulier et très satisfaisant ; 3° Obtention de gaz riches et de composition constante, l'entrée d'un excès d'air nuisible pendant le grillage étant évité ; 4° Economie très importante des frais de main-d'œuvre et d'entretien.

Comme les fours ne nécessitent aucune surveillance particulière en dehors du graissage des parties mobiles et parfois du grattage de la seconde et de la troisième soles qui sont les plus chaudes, un homme peut diriger 8 fours pendant sa journée, ce qui correspond au grillage de 24 à 26 tonnes de pyrites.

Le service d'un four Maletra grillant la même quantité, exigerait au moins 16 hommes par 24 heures, ce qui correspond à 1 500 kilogrammes environ par journée et par homme. Si l'on suppose que le salaire de chaque ouvrier est de 5 francs par journée, l'économie réalisée par l'emploi de fours mécaniques pour le grillage de cette quantité de pyrites est de 70 francs par 24 heures, soit environ 25 000 francs par an. Cette économie est diminuée par les frais de première installation qui sont plus élevés, par la dépense de la force motrice nécessaire au fonctionnemennt des fours et des dispositifs amenant la pyrite et enlevant les cendres et enfin par les réparations. Mais elle reste encore très importante.

Les trois types de fours présentent certaines différences au point de vue de l'exécution de leurs parties isolées et c'est, précisément, sur ces différences, que sont basés les brevets qui les protègent les uns et les autres.

Les fours Herreshoff et Kauffmann sont ceux qui se ressemblent le plus et ces derniers dérivent des précédents dont ils ne diffèrent essentiellement que par la construction des bras mobiles.

Le four Herreshoff possède deux bras horizontaux et dans le prolongement l'un de l'autre pour chaque sole. L'arbre vertical porte une poche dans laquelle est ménagée une cavité recevant une saillie existant à l'extrémité de chaque bras mobile. Ces bras sont maintenus en place par leur propre poids ; pour les changer, il suffit de les soulever par leur extrémité libre, ce qui a pour effet de dégager la saillie existant à l'autre bout. Ce changement peut s'effectuer en quelques minutes. Il est certain que ce mode de construction et de montage est très avantageux. Herreshoff avait adopté au début un autre mode de réunion des bras, avec l'arbre creux que l'on trouvera dans son premier brevet. Il l'a abandonné comme étant moins pratique, aussi ne le décrirons-nous pas. Le four Kauffmann (D. R. P., n°s 161200 et 161264) est muni d'un bras creux d'une seule pièce par étage. Ce bras traverse l'arbre vertical en passant par une ouverture en forme de canal ; sa partie inférieure repose sur la paroi inférieure de ce canal et l'une et l'autre sont munies d'ouvertures permettant à l'air qui circule dans l'arbre creux de passer dans les bras mobiles et de les refroidir.

Cette disposition a été modifiée par le brevet complémentaire n° 161624 pris par Kauffmann. En leur milieu et à leur partie inférieure, l'épaisseur des bras mobiles est augmentée d'une hauteur au moins égale à celle des palettes qui brassent la matière. La cavité destinée au passage du bras mobile est élargie à ses deux extrémités et porte deux ergots qui pénètrent dans deux cavités correspondantes ménagées dans le bras. Ces ergots évitent que le bras ne se déplace dans le sens de sa longueur et le maintiennent appuyé sur la partie inférieure du logement ménagé dans l'arbre vertical.

Cette innovation simplifie et facilite le remplacement des bras mobiles puisqu'il n'est plus besoin de les soulever et qu'il suffit de les faire tourner légèrement dans un plan horizontal et dans une direction inverse du sens de rotation de l'appareil.

Cet mode de construction des bras mobiles en une seule pièce présente un inconvénient qui est le suivant : lorsque le four a fonctionné pendant longtemps, on remarque que l'extrémité libre des bras mobiles s'est affaissée de 35 à 40 millimètres de chaque côté, si bien qu'il devient impossible de les démonter en procédant comme il vient d'être indiqué sans démonter les palettes. Cet affaissement préjudiciable des extrémités des bras est encore accru par le poids considérable de ces pièces, comparé à celui du four Herreshoff.

L'installation dans laquelle nous avons fait l'observation qui précède est en marche depuis 8 mois environ. Il est à remarquer qu'il n'y a pas eu de rupture des bras mobiles, à notre connaissance du moins. L'usure des dents de ces pièces est très faible, bien que les pyrites espagnoles grillées dans cette usine soient exceptionnellement dures. Ce fait est peut-être bien dû à la qualité particulière du métal employé par Kauffmann pour leur fabrication. L'inconvénient cité plus haut relatif à la construction des bras creux en une seule pièce est assez important, car ces bras sont très lourds et par suite coûteux ; les bras du système Kauffmann coûtent 90 francs pièce environ, tandis que les bras du système Herreshoff ne coûtent que 20 francs.

En outre, l'introduction des bras Kauffmann dans le four nécessite l'existence de deux portes disposées l'une en face de l'autre, ce qui ne simplifie pas la construction de l'enveloppe. Ces deux ouvertures ne sont pas nécessaires dans le four Herreshoff et, par suite, n'existent pas.

La disposition des bras mobiles des nouveaux fours O'Brien est la suivante.

L'axe vertical et creux est divisé en trois canaux par deux cloisons venues de fonte ; le canal central sert à l'introduction de l'air froid, tandis que les deux canaux latéraux servent au départ de l'air échauffé. Des logements coniques sont ménagés à la hauteur de chaque étage pour recevoir les bras mobiles. L'air pénètre par une ouverture ménagée à la partie inférieure du logement et passe par une ouverture correspondante existant sur la partie conique du bras. Ce bras étant divisé en deux parties par une cloison existant sur la presque totalité de sa longueur, l'air le parcourt d'un bout à l'autre dans deux sens différents et revient à l'arbre vertical où il se dégage dans le canal latéral.

Les bras sont maintenus dans une position invariable dans leur logement par un nez venu de fonte qui s'accroche dans un guide ménagé sur l'arbre vertical.

Une des caractéristiques principales du four O'Brien, c'est qu'il possède six étages tandis que les fours des deux autres types construits en Europe n'en possèdent généralement que cinq. Cependant, Stinville a construit en France plusieurs fours Herreshoff à huit étages. Mais ce modèle n'a été adopté ni en Allemagne, ni dans les autres pays européens. Nous ignorons si le four Kauffmann a été construit à six étages ou davantage.

Malgré l'existence de six étages, ce qui accroît la surface utile du four, le four O'Brien est moins haut que les autres. Il mesure 3,95 m. du sol à l'arête supérieure tandis que le four Herreshoff mesure 4,10 m. et le four Kauffmann 4,60 m. environ. Il est facile d'en conclure que les différents étages du four O'Brien sont plus rapprochés que ceux des autres modèles, ce qui a certainement pour conséquence de mieux retenir la chaleur. Ce point possède une certaine importance à notre avis, car avec les fours mécaniques de ce genre, il faut compter sur des pertes de chaleur plus considérables qu'avec les fours Maletra. Dans ces derniers, les pertes de chaleur sont diminuées par la réunion de plusieurs fours en batterie.

Pour protéger les fours O'Brien contre les pertes de chaleur par rayonnement à l'extérieur, on les garnit d'une couche d'un mélange comprimé de magnésie et d'amiante de 30 à 35 millimètres d'épaisseur. Cette couche est interposée entre la maçonnerie proprement dite du four et l'enveloppe extérieure en fer. La conductibilité de cette masse est si faible que son efficacité comme calorifuge équivaut à celle d'un revêtement en maçonnerie ayant l'épaisseur d'une brique.

Le four Herreshoff possède une maçonnerie extérieure de 230 millimètres seulement d'épaisseur. Aux Etats-Unis et dans les pays où le climat est froid, on construit des fours dont les parois ont l'épaisseur de deux briques qui donnent de bons résultats au point de vue de l'utilisation de la chaleur.

Une autre différence entre le four O'Brien et les deux autres types réside dans la forme conique donnée à l'arbre vertical, forme qui facilite considérablement le remplacement de cet axe, lorsque cela devient nécessaire. Cette opération peut se faire rapidement et sans dégrader les voûtes des différents étages. Un avantage ultérieur de l'augmentation du diamètre de cet axe à la partie supérieure, c'est que les bras de l'étage le plus élevé sont plus courts que ceux de l'étage le plus bas, ce qui a pour effet de répartir les efforts d'une façon plus régulière. La température des étages les plus élevés est plus haute et la pyrite qui s'y trouve est plus dense ; ces deux influences désavantageuses pour la durée des bras mobiles sont compensées par leur longueur moindre et leur résistance proportionnellement plus grande.

Nous estimons en outre que la division de l'arbre creux vertical en trois canaux séparés, est un avantage sensible. Elle permet de séparer l'air frais de l'air chaud et, par suite, de refroidir les bras supérieurs d'une façon plus active, tout en réduisant au minimum la quantité d'air nécessaire. Une clef placée à la partie inférieure de la canalisation permet de régler la quantité d'air envoyée dans l'axe creux.

Pour amener l'air froid au four, Kauffmann se sert d'un petit ventilateur. Nous considérons celui-ci comme superflu et comme augmentant inutilement le prix de l'installation et les frais de fonctionnement. Il faut aussi tenir compte qu'une circulation d'air trop active refroidit inutilement l'axe et, par suite, tout le four.

Une autre particularité du four O'Brien, c'est que l'étage inférieur est constitué par une plaque de fer sans revêtement de matières réfractaires.

La commande du four O'Brien ne s'effectue pas au centre et directement à l'extrémité inférieure de l'arbre creux, mais à la périphérie. Cette disposition a pour avantage de faciliter le graissage des parties mobiles et les réparations. Un disque de tôle un peu flexible est monté sur l'axe vertical au-dessous du four ; ce disque est muni d'une crémaillère qui engrène avec le pignon de la commande. En raison de la flexibilité de ce disque de tôle, celui-ci se soulève dès qu'une résistance un peu forte s'oppose au fonctionnement de l'agitateur. Il se produit aussitôt un bruit considérable qui prévient l'ouvrier que le four ne fonctionne plus normalement. L'ouvrier soulève aussitôt un levier dont l'extrémité supérieure dégage la crémaillère des dents du pignon et produit l'arrêt instantané du four.

Dans le dernier modèle de four Kauffmann, la commande mécanique s'effectue à l'extrémité supérieure de l'axe vertical, et par suite au dessus du four ; cette transmission se fait par l'intermédiaire d'une vis sans fin et d'un pignon disposés dans une boîte en fonte pleine d'huile. La vis d'Archimède amenant la pyrite est mise en mouvement, en même temps que la vis sans fin précédente, par une poulie portant une courroie. La brochure de la Société de grillage des minerais de Cologne, à laquelle nous empruntons cette description, fait valoir que cette disposition permet de débrayer facilement et rapidement les différents fours Kauffmann composant une installation. Nous ne croyons pas qu'on ait jamais éprouvé aucune difficulté de cet ordre avec les autres fours commandés en dessous et nous estimons par suite que cette innovation ne constitue pas un avantage particulier. Par contre, la commande en dessus nous paraît avantageuse, car elle supprime tout organe mécanique au-dessous du four et permet de fermer complètement le four à sa base, ce qui évite autant que possible tout refroidissement de l'étage inférieur.

Parmi les autres particularités du four O'Brien nous devons encore citer le mode d'introduction du minerai qui comporte une trémie et une vis d'Archimède. Les deux autres constructeurs emploient parfois ce dispositif, mais ils font aussi usage d'un appareil composé d'un piston monté au-dessous de la trémie amenant la pyrite fraîche. Ce piston est mobile autour d'un axe horizontal, et il déverse le minerai en quantité déterminée sur la sole supérieure. Nous considérons ce dispositif employé dans les fours Herreshoff comme préférable, surtout pour les pyrites dures qui occasionnent une usure rapide de la vis sans fin, ce qui a pour conséquence une arrivée irrégulière du minerai à griller.

Le four Mac Dougall a subi depuis peu une quatrième modification qui a donné naissance au four Klepetko. D'après les renseignements que nous possédons, ce four permet de traiter 17 tonnes par appareil et par 24 heures, production qui surpasse celle de tous les fours déjà décrits. On a ainsi le moyen d'alimenter un système de chambres assez important avec un seul four. Ce fait présente certainement des avantages. Mais, d'un autre côté, on ne peut méconnaître qu'en cas de réparations tout le système de chambres est arrêté, tandis qu'avec plusieurs fours d'un autre système, on ne subit qu'une diminution de la production pendant la durée des réparations du four.

Le four Klepetko a six soles. Le refroidissement de l'axe vertical et des bras mobiles est obtenu par une circulation d'eau. D'après le constructeur, cette particularité permet de travailler à plus haute température, ce qui assurerait une production plus élevée.

Nous pensons que l'accroissement de production est plutôt dû à la grande surface des soles et au mouvement plus rapide des agitateurs. Les soles ont, d'après Ingalls, 4369 millimètres de diamètre, tandis que celles du four Herreshoff ont seulement 2845 millimètres, et celles du four primitif de Mac Dougall 1828 millimètres.

Le four Klepetko est, en outre, muni d'un foyer particulier que l'on allume en cas d'interruption et qui évite le refroidissement. Un foyer suffit pour deux fours.

D'après les renseignements que nous avons, un four de ce genre fonctionne sans interruption notable depuis trois ans, dans une importante fabrique espagnole d'acide sulfurique. Il existe en outre un grand nombre de fours du même genre en activité aux Etats-Unis, mais ils ne servent qu'au traitement métallurgique des minerais, les gaz se dégageant librement dans l'air. Lorsqu'on veut les utiliser pour l'alimentation des chambres de plomb, on doit employer la quantité d'air strictement nécessaire au grillage. Par suite, le four devient beaucoup plus chaud et les frais de réparation sont augmentés.

Ingalls a publié l'année dernière une communication très intéressante sur ces fours et ceux du même système, communication à laquelle nous renvoyons le lecteur (1).

Les fours Herreshoff et Kauffmann grillent environ 2700 à 3090 kilogrammes de pyrite à 50 % par 24 heures ; le four O'Brien grille 8 à 10 % de plus, la vitesse de rotation étant de 30 à 45 tours par heure. Le grillage est très satisfaisant et surtout beaucoup plus régulier qu'avec les fours à main dont le travail dépend de la bonne volonté et de l'attention de l'ouvrier.

L'emploi des fours mécaniques a présenté de grosses difficultés au début, provenant de ce qu'on ne parvenait pas à les faire fonctionner en même temps que des fours à main (fours à roches ou fours à menus) pour l'alimentation d'un seul et même système de chambres. De plus, les gaz sortant des fours mécaniques entraînent une grande quantité de poussières provenant du brassage continuel du minerai et de la chute de celui-ci d'une sole à l'autre. Ces poussières occasionnent de grandes difficultés, car il arrive qu'elles obstruent la tour de Glover et nécessitent de fréquents nettoyages et lavages ; parfois même elles pénètrent jusque dans les chambres où elles viennent souiller l'acide.

En ce qui concerne la première circonstance, nous connaissons plusieurs fabriques qui ont abandonné les fours mécaniques en raison de la difficulté qu'elles ont éprouvée à les faire fonctionner en même temps que des fours de systèmes différents pour l'alimentation d'un système de chambres. Il est évident que l'emploi simultané de fours mécaniques et de fours à main exige des précautions toutes particulières si l'on veut obtenir que les différentes parties de l'installation fonctionnent bien. Ces précautions sont les mêmes que celles que l'on doit observer pour faire fonctionner en même temps plusieurs groupes de fours à main, que ce soient deux fours à roche ou deux fours Maletra, ou encore un four à roche et un four Maletra, ou enfin un groupe de fours à roche et de fours à menus combinés. Lorsque l'on ouvre les portes de travail des fours à main pour introduire la pyrite ou pour faire tomber les cendres, une grande quantité d'air pénètre dans les canaux et dans les chambres à poussières et vient gêner plus ou moins le tirage des fours mécaniques. En outre, ces derniers fours produisent un dégagement de poussière beaucoup plus grand que les autres en raison du brassage continuel du minerai. Cette circonstance augmente considérablement les difficultés d'emploi des fours mécaniques, car les chambres à poussière placées à la suite des fours à main sont généralement employées sans modifications suffisantes, par suite du manque d'expérience. Il en résulte que la quantité de poussière entraînée reste très considérable.

Toutes ces difficultés sont résolues aujourd'hui et nous connaissons beaucoup de fabriques qui obtiennent les meilleurs résultats avec une installation comprenant un ou plusieurs fours mécaniques combinés avec des fours à roche ou à menus pour l'alimentation d'un seul système de chambre. Mais il est bien évident que le fabricant d'acide sulfurique ne peut s'assurer la totalité des avantages des fours mécaniques et en particulier la grande économie de main-d'œuvre qu'ils procurent, qu'en les employant exclusivement et en renonçant complètement aux fours à main. Mais, même dans ce cas, on éprouve au début de grandes difficultés en raison du dégagement de poussières, et ces difficultés ne sont pas encore complètement résolues, à notre connaissance, pour certaines matières premières servant à la fabrication de l'acide sulfurique et, en particulier, pour les masses provenant de l'épuration du gaz d'éclairage. On sait qu'en raison de son extrême division cette matière exige des fours à main de construction particulière, différente de celle des fours Maletra ordinaires.

---

(1) *Métallurgie*, II, p. 450-458 (**1905**).

Pour résoudre cette difficulté, nous employons de grandes chambres à poussières placées au-dessus des fours et dans lesquelles sont disposées des cloisons maçonnées destinées à retenir les cendres. Les gaz sont astreints à passer ensuite dans de grandes chambres à poussières, de grandes dimensions, construites au-dessous des fours. Enfin, une graude chambre élevée est placée en avant de la tour de Glover.

La grande division des masses d'épuration et le mode de travail des fours mécaniques font que les difficultés de la séparation complète des poussières sont encore plus grandes. Nous ne doutons pas cependant qu'on ne parvienne à les résoudre avec le temps. Des essais ont été entrepris l'année dernière dans ce but par une fabrique rhénane d'acide sulfurique, mais ils n'ont pas conduit à une solution définitive en raison des circonstances particulières prédominantes. Mais cette solution a dû être obtenue depuis, à l'aide de fours Herreshoff par une fabrique du nord de l'Allemagne.

Le travail des diverses sortes de pyrites propres à la fabrication de l'acide sulfurique ne présente aucune difficulté maintenant, autant que celles-ci peuvent être occasionnées par leur structure. Si l'on tient à retenir aussi complètement que possible l'arsenic et le fer, nous conseillerons d'interposer une tour filtrante entre la tour de Glover et la première chambre. Nous employons ce système avec succès depuis plusieurs années pour les systèmes comprenant des fours à main.

Les fours mécaniques ont été reconnus particulièrement avantageux pour les pyrites de structure cristalline et notamment pour celles de Bosmo et de Sulitelma. Pour cette raison, les fours mécaniques sont très répandus dans les pays scandinaves, pour la fabrication de la cellulose en particulier. Nous connaissons une usine suédoise qui possède actuellement 22 fours Herreshoff en activité. Mais le traitement des pyrites d'autre provenance ne donne lieu à aucune difficulté particulière si l'on a soin de tenir compte de leur structure lors de la construction des chambres à poussières.

Nous avons déjà fait remarquer que la chute du produit grillé d'une sole à l'autre donne lieu à un grand dégagement de poussière qui est entraînée par le courant d'air ascendant. Kauffman prétend remédier à cet inconvénient par l'emploi d'un écran d'amiante destiné à éviter, d'après les propres termes de l'inventeur, une production *exagérée* de poussière. Nous avons pu constater que cet écran ne remplissait pas le but proposé et qu'il était détruit au bout de peu de temps. Dans les fours Herreshoff, on a également cherché à remédier à cet inconvénient en installant un dispositif destiné à faire glisser le produit grillé d'une sole à l'autre, au lieu de le laisser tomber librement.

A Gilchrist, dans une fabrique américaine, pour arrêter les poussières entraînées par les gaz, les 8 fours sont disposés en deux rangées de quatre entre lesquelles se trouve un canal collecteur de 1 mètre de hauteur et de 1 mètre de largeur. Les tuyaux de dégagement des huit fours viennent déboucher latéralement dans ce collecteur. On a maçonné dans celui-ci, de distance en distance, des plaques de fonte qui occupent la moitié de la section du canal. Ces plaques sont placées alternativement en haut et en bas, de façon à obliger les gaz à suivre un parcours en chicane. Une grande quantité de poussière se dépose dans ce canal ; on la retire à la partie inférieure par des trémies munies de registres ou de clapets.

Un ventilateur, placé à l'extrémité du collecteur le plus rapproché de la tour de Glover, aspire les gaz et les refoule dans un cyclone de O'Brien. Le cyclone sépare la majeure partie de la poussière qui s'accumule à la partie inférieure de l'appareil. On la retire de temps à autre, sans interrompre le fonctionnement, à l'aide d'un clapet à contrepoids. La cloche mobile dont le cyclone est muni permet de faire varier la longueur du trajet que les gaz doivent parcourir dans l'appareil et par suite de régler son action sur la difficulté de séparation des poussières.

Le cyclone primitif de O'Brien (brevet américain n° 694024) sert simultanément à décomposer le salpêtre nécessaire au procédé des chambres de plomb. L'intérieur de l'appareil contient une série de récipients disposés concentriquement dans lesquels s'effectue la décomposition en question. Gilchrist préfère utiliser le cyclone sans ces récipients, car il pense qu'ils nuisent à la bonne séparation des poussières qui est le but principal poursuivi. En sortant du cyclone, les gaz pénètrent dans les chambres à poussières proprement dites, divisées par des cloisons en maçonnerie. Un jeu de registres permet de faire passer directement les gaz dans les chambres à poussières proprement dites, sans qu'ils aient à traverser le ventilateur et le cyclone.

Le dosage du fer dans l'acide renfermé dans la première et la deuxième chambres d'un système muni de ces dispositifs a donné encore 0,0182 et 0,0112 $^0/_0$ Fe. Nous pensons qu'il serait dangereux de concentrer cet acide à 66° dans des appareils en platine, mais cette concentration peut s'effectuer sans aucune difficulté dans notre appareil à capsules de porcelaine ; elle fournit un acide parfaitement incolore. Si l'on tient à obtenir de l'acide complètement exempt de fer, il suffit d'interposer une tour filtrante sur le trajet des gaz.

L'emploi d'un cyclone avec les fours mécaniques est très courant aux Etats-Unis, tandis qu'il est très rare en Allemagne ; nous ne connaissons qu'une fabrique qui en possède. A notre avis, on peut arriver à de meilleurs résultats d'une façon plus simple.

Kauffmann construit ses chambres à poussière avec une forme cylindrique. Les gaz de grillage sont aspirés par un ventilateur placé entre les fours et cette chambre à poussières et introduits à la partie supérieure de celle-ci, suivant une direction tangentielle.

La brochure de la Société de grillage de minerais (Cologne) que nous avons entre les mains fait ressortir que les ventilateurs utilisés pour les fours Kauffmann sont construits spécialement en vue de résister à l'action des gaz chauds. Elle fait valoir que les ventilateurs de construction ordinaire ne sont pas utilisables pour cet usage. Nous devons constater qu'au contraire les ventilateurs Kauffmann ne présentent aucune particularité et que les ventilateurs ordinaires donnent toute satisfaction pour cet usage.

Les gaz refoulés par le ventilateur passent autour d'un tube en fonte placé au centre, puis traversent la seconde voûte en passant par des ouvertures ménagées à sa périphérie. Ils pénètrent dans la partie inférieure de la chambre à poussières, puis se rendent à la tour de Glover par le tube en fonte déjà

indiqué. Les chambres à poussières ainsi construites ne remplissent pas leur but, ou tout au plus d'une façon très imparfaite. La disposition adoptée par Kauffmann a très vraisemblablement pour but d'obtenir que la majeure partie des cendres se dépose dans la partie inférieure. Mais, dans la réalité, ce but n'est pas atteint ; le dépôt s'effectue entre les deux voûtes. L'espace qu'elles comprennent se remplit rapidement de cendres et le nettoyage est ensuite très difficile à effectuer.

Nous connaissons une installation de grillage faite par Kauffmann dans laquelle se trouvent un grand nombre de canalisations horizontales conduisant les gaz des fours au ventilateur, puis aux chambres à poussières sans qu'on ait prévu un nettoyage facile et rapide de celles-ci. Ces canalisations donnent lieu à de nombreuses obstructions et interruptions de travail alors qu'il aurait été facile d'éviter ces difficultés.

Un nouveau dispositif pour la séparation de la poussière est actuellement en construction dans une fabrique suédoise. Nous aurons plus tard l'occasion d'indiquer les résultats qu'il a donnés. Il est évident que l'on peut construire les chambres à poussières suivant les modèles les plus variés. Nous avons trouvé dans plusieurs fabriques de vieux fours à roche hors service qui ont donné de très bons résultats pour la séparation des poussières après avoir été complétés par l'adjonction des résistances nécessaires. Dans d'autres fabriques, on avait construit des chambres longues et étroites, munies de cloisons obligeant les gaz à suivre un long parcours aussi irrégulier que possible. Nous avons encore rencontré des chambres rondes dans lesquelles les gaz étaient introduits tangentiellement comme dans les chambres de plomb construites par Meyer. Enfin, nous avons aussi vu des chambres munies de cloisons horizontales qui donnaient de bons résultats.

Lorsqu'on emploie des fours mécaniques, le mode de construction adopté pour les chambres à poussières doit tenir compte des propriétés particulières des pyrites employées et de la présence ou de l'absence d'un ventilateur. En outre, il faut veiller à ce que ces chambres conservent et utilisent suffisamment bien la chaleur.

Si l'on travaille avec un ventilateur, on peut se permettre d'allonger le chemin que les gaz ont à parcourir jusqu'à leur entrée dans la tour de Glover, ce qui assure une meilleure séparation des poussières. Mais dans tous les cas la construction des chambres à poussières doit permettre d'arrêter le ventilateur sans que la marche des fours ou celle des chambres de plomb en souffre. Dans ce cas, on doit pouvoir abréger le trajet suivi par les gaz de façon que le tirage des fours et, par suite, le grillage s'effectue encore normalement. On peut encore, si on le préfère, installer deux ventilateurs, l'un d'eux servant à remplacer l'autre lorsque celui-ci vient à faire défaut pour une raison quelconque.

Avec les pyrites très poussiéreuses, l'emploi d'un ventilateur a pour inconvénient de favoriser l'entraînement et le tourbillonnement de la poussière fine. Si l'on grille des pyrites de ce genre, il est préférable de travailler sans cet appareil où tout au moins de réduire sa vitesse de rotation.

Dans nos installations, nous employons généralement le ventilateur et nous plaçons le collecteur de poussières au-dessous du sol. Ce collecteur, construit comme celui de Gilchrist, est garni de plaques de fonte et de trémies de vidange. Les gaz sont aspirés dans ce collecteur à l'aide d'un ventilateur et refoulés dans une chambre à poussières de construction très variable. En temps ordinaire, c'est-à-dire lorsque le ventilateur fonctionne, les gaz pénètrent à la partie inférieure de cette chambre ; des cloisons maçonnées munies d'ouvertures les obligent à suivre un long trajet. Ils passent à l'étage supérieur par une ouverture ménagée dans le plafond de l'étage inférieur et suivent un canal long et étroit avant de se rendre dans le canal élargi où ils effectuent un trajet en zig-zag. Finalement, ces gaz pénètrent dans la tour de Glover. Immédiatement avant cette dernière, nous prévoyons toujours une ouverture permettant un nettoyage facile et rapide du tube d'entrée.

Lorsque le ventilateur doit être mis hors service pour une raison quelconque, les gaz ne passent momentanément qu'à travers la partie supérieure de la chambre à poussières. Il suffit pour cela d'ouvrir le registre et de fermer le registre.

Nous avons déjà fait remarquer que la température des gaz sortant des fours mécaniques est généralement plus faible que celle de ceux que fournissent les fours Malétra. Cette différence provient du rayonnement des fours, de l'axe creux et de la distance existant entre les différentes soles, laquelle les empêche d'agir les unes sur les autres. En construisant les chambres à poussières, on doit éviter que cet inconvénient, qui peut influer sur la production de la tour de Glover, ne soit encore accru. C'est pour cette raison que nous superposons les deux chambres et que nous leur donnons une forme aussi ramassée que possible. Pour diminuer encore les pertes de chaleur par rayonnement, nous ménageons des espaces creux dans les murs d'enceinte et nous répandons une épaisse couche de sable sur les plaques qui ferment les chambres à leur partie supérieure. En faisant varier l'épaisseur de cette couche de sable, on peut régler dans une certaine mesure la température des gaz de grillage.

Pour élever la pyrite à la hauteur des fours, on emploie généralement une chaîne à godets placée à l'extrémité de la batterie de fours. La pyrite est déchargée dans un petit waggonnet se déplaçant sur des rails disposés au-dessus des fours. On la répartit ensuite dans les trémies d'alimentation des différents fours.

Une condition essentielle pour que les fours mécaniques fonctionnent bien, c'est que la pyrite soit sèche. Si elle contient une grande quantité d'humidité, la sole supérieure n'agit que pour la dessécher, ce qui influence désavantageusement la production du four. En outre, les appareils d'alimentation automatique fonctionnent tout à fait mal dès que la pyrite est humide. D'après Gilchrist, beaucoup de fours sont alimentés à la pelle aux Etats Unis ; cette façon de faire nous semble désavantageuse, car la dessiccation de la pyrite au moyen de l'air chaud fourni par l'axe creux n'occasionne aucune difficulté ni aucun frais.

Les cendres qui tombent de l'étage le plus bas sont entraînées à l'extrémité de la batterie de fours par un transporteur à vis sans fin. Au point de vue du contrôle de la marche de chaque four, il est préférable de recueillir séparément ces cendres dans un cendrier en maçonnerie ou en tôle muni de

portes d'où l'ouvrier les retire de temps à autre. On peut aussi naturellement placer des wagonnets au-dessous des fours.

D'une façon générale, on peut dire que les fours mécaniques fonctionnent bien, au point de vue de l'utilisation du soufre, lorsque la moitié des cendres de l'étage inférieur est encore faiblement rouge et que l'autre moitié est noire. On obtient ce résultat en laissant pénétrer plus ou moins d'air sur cette sole et c'est à ce moment que la composition des gaz est la plus convenable pour la bonne marche des chambres de plomb. Si la pyrite est trop rouge sur cette même dernière sole, il suffit d'augmenter l'accès d'air pour y remédier, à condition toutefois que la quantité totale de pyrite chargée dans le four ne soit pas trop considérable.

En ce qui concerne les installations américaines, les pyrites les plus avantageuses, en raison de leur structure cristalline et de la faible quantité de poussière qu'elles contiennent, sont celles de la Virginie et du Massachusetts. Dans un four Herreshoff, on grille 3 600 kilogrammes environ de ces pyrites à 44 % de soufre par 24 heures. Pendant ce même temps, on grille 2 700 kilogrammes de pyrite à 50 %. Il paraît même que lorsque le temps est froid on parvient à griller 3 260 kilogrammes. Dans ce cas, les fours doivent être surchargés et les bras mobiles sont soumis à une usure assez importante. Lorsque l'on grille des pyrites riches, on examine la seconde sole, qui est la plus chaude, toutes les 6 heures et même dans beaucoup d'usines toutes les 3 heures, de façon à enlever aussitôt les croûtes qui pourraient se former.

La consommation de bras mobiles est assez faible ; on remplace deux ou trois pièces tous les ans lorsqu'on grille des pyrites à 44 % à raison de 3 600 kilogrammes par jour. Si l'on grille des pyrites riches, il faut compter 12 pièces environ par an.

C'est sur la seconde sole que la pyrite devient la plus chaude ; il arrive parfois que le minerai s'y prend en masse et forme une croûte. Cette sole et la suivante doivent être râblées de temps à autre, ce qui est facile à faire par la porte de travail, surtout si l'on a eu soin de prévoir une estrade permettant à l'ouvrier de se trouver à bonne hauteur pour effectuer cette opération.

C'est précisément sur cette sole que l'usure des bras est la plus grande. Pour la diminuer, Gilchrist ajoute 10 à 15 % de cendres au minerai très fin, ce qui a pour effet de réduire le dégagement de chaleur. En outre, les bras de cette sole sont munis de dents plus longues et plus inclinées ; les sillons qu'elles tracent dans la masse sont plus larges et la matière séjourne moins longtemps sur cette sole. D'après les renseignements qui nous ont été communiqués, ce moyen fournit de bons résultats.

La Société American Coke and Gas de New-York, qui construit les fours O'Brien, a fait des essais en vue de disposer ces appareils pour le grillage de la blende tout en utilisant les gaz de grillage pour le procédé des chambres de plomb. Les trois soles inférieures sont chauffées pour faciliter la combustion des dernières portions de soufre. Des fours de ce genre seraient employés par les maisons Graselli Chemical C° de Cleveland (Ohio) et New-Jersey Zinc C° Palmerton, Penna. Nous avons cherché à nous renseigner sur leur fonctionnement sans réussir à rien apprendre de positif. Gilchrist a visité, sur notre demande, une de ces installations pour le grillage mécanique de la blende, mais il ne l'a pas trouvée en travail. Nous croyons par suite que les difficultés présentées par l'emploi de ce minerai pour la fabrication de l'acide sulfureux destiné aux chambres de plomb ne sont pas encore résolues.

En août 1905, la société citée plus haut nous écrivait qu'elle allait installer un four d'essai dans les environs de New-York. D'après les dernières communications que nous possédons, ce four n'est pas encore en fonctionnement. Nous nous proposons de le visiter personnellement afin de nous faire une opinion exacte sur sa valeur pratique. D'ailleurs la Société de grillage des minerais de Cologne (*Erzröstgesellschaft*) s'occupe de modifier le four Kauffmann en vue de cette application. Nous ne pouvons dire si elle y est parvenue jusqu'ici.

Parmi les autres fours mécaniques reposant sur des principes différents de celui du four Mac Dougall, nous devons citer le four Köbler (D. R. P. 57522 du 7 avril 1890) brevet qui est actuellement tombé dans le domaine public. Ce four a l'avantage de ne posséder aucun mécanisme intérieur. Nous devons citer en outre le four tournant construit par la maison Ertel, Bieber et C° (D. R. P. 108227 du 26 avril 1899) dont la description a déjà paru dans ce journal (1) et le four mécanique Edward (2).

Une récente demande de brevet (n° 20304) faite par W. B. Siemens se rapporte à un four à cuve composé de plusieurs grilles à barreaux placées les unes au-dessus des autres. Un tamis animé d'un mouvement de va et vient se meut au-dessus de ces grilles de façon que les fentes existant entre les barreaux fixes soient alternativement couvertes et découvertes par les barreaux du tamis. Enfin une nouvelle demande de brevet déposée en Allemagne par N. Kuhrke de Benrath est relative à un four tubulaire rotatif comprenant plusieurs chambres cylindriques munies d'une saillie hélicoïdale qui a pour but de brasser continuellement la pyrite et de la faire passer d'une chambre à l'autre.

Nous ne pensons pas qu'il soit utile de décrire plus explicitement ces différentes formes de fours car ils ne sont pas employés, à notre connaissance, dans les fabriques d'acide sulfurique.

Nous devons cependant dire quelques mots du four Ducco qui opère le grillage sans aucun mécanisme intérieur. Si ce four permet de traiter la même quantité de pyrite avec le même résultat et les mêmes frais tout en coûtant moins cher que le four Mac Dougall, comme il nous semble, il paraît être préférable aux différents types de four Mac Dougall.

Le four Ducco est constitué par un cylindre en fer forgé de 1,10 de diamètre et 8 à 10 mètres de longueur revêtu intérieurement d'une couche calorifuge de 120 millimètres d'épaisseur et d'une enveloppe réfractaire de même épaisseur. Ce dernier revêtement porte des saillies hélicoïdales présentant une pente de 50 à 100 millimètres par mètre courant, mesuré sur une génératrice du cylindre. Le mi-

(1) *Z. angew. Ch.*, XIII, p. 177 (**1900**).
(2) *Z. angew. Ch.*, XVII, p. 1458 (**1904**).

nerai est constamment brassé par ces saillies et il est entraîné à l'autre extrémité de l'appareil au fur et à mesure que le grillage progresse. Le cylindre est placé dans une position horizontale ou légèrement inclinée ; il est guidé et soutenu par des galets espacés d'un mètre et commandé par une vis sans fin et un engrenage heliçoïdal. Pour éviter que le cylindre ne soit déplacé dans le sens de sa longueur, l'un des galets présente une gorge dans laquelle vient s'engager un anneau de section convenable fixé sur le four.

L'une des extrémités du four tournant débouche dans la chambre à poussières tandis que l'autre extrémité est engagée dans une autre chambre qui sert à introduire l'air en quantité réglée et à évacuer les résidus. Ces deux extrémités sont complètement ouvertes. Du côté de la sortie des gaz chauds, le cylindre est muni d'un dispositif d'alimentation réglable et construit de façon à éviter complètement l'accès de l'air aussi bien que le départ des gaz.

Les saillies héliçoïdales ménagées dans le revêtement réfractaire ont pour double but de brasser la pyrite et de la faire progresser d'une extrémité à l'autre du four. La matière étant continuellement retournée et en partie soulevée, toutes ses parties se trouvent en contact intime avec l'air. La combustion du soufre est par suite très satisfaisante.

Le four Ducco est en fonctionnement depuis 5 mois dans une fabrique italienne, sans qu'il ait subi d'interruption de travail notable pendant tout ce temps. Il sert à griller de la pyrite de Boccheggiano contenant 42 à 44 °/₀ de soufre et 3,5 °/₀ environ de cuivre.

Les résultats obtenus par période de 24 heures sont les suivants :

Quantité de pyrite grillée	Proportion de soufre restant dans les cendres	Quantité de pyrite grillée	Proportion de soufre restant dans les cendres
2 900 à 2 800 kilogrammes . .	1,16 °/₀	1 900 à 1 800 kilogrammes . .	2,39 °/₀
2 200 à 2 100 » . .	2,37 »	1 800 à 1 700 » . .	2,28 »

On voit que le grillage est très satisfaisant et cela d'autant plus que la charge est plus forte. Les résultats sont également bons au point de vue de la solubilité du cuivre mais, jusqu'ici, il a fallu diminuer la production du four pour assurer ce résultat.

Il est bien évident qu'on ne saurait porter un jugement définitif sur ce nouveau mode de construction des fours mécaniques. Nous devons nous borner à constater aujourd'hui que jusqu'ici le fonctionnement de plusieurs mois s'est effectué sans difficulté notable et que celles qui ont pu se présenter ont été parfaitement bien surmontées. Nous nous réservons d'ailleurs de revenir sur cette question en temps utile.

Pratique de l'industrie de la soude à l'ammoniaque (*suite et fin*) (1).

Par **M. K.-W. Jurisch.**

(*Chemiker Zeitung*, XXIX, p. 1170.)

Soude calcinée. — Le bicarbonate desséché ne renferme plus que des quantités si faibles d'ammoniaque qu'on peut les laisser perdre et effectuer la calcination dans des fours ouverts. Un four bien construit et bien conduit donne un produit irréprochable. Mais il faut toujours prendre garde de contaminer la soude par la poussière des cendres, la fumée l'acide sulfureux que renferment toujours les gaz de la combustion. C'est pour cela qu'on emploie fréquemment les appareils de Thelen pour calciner la soude Ils peuvent être ouverts, mais souvent on les ferme pour empêcher le départ en poussière de la soude ou la chute d'impuretés sur le produit. On peut aussi employer l'appareil de Thelen fermé — en le munissant d'un dispositif de tirage pour les gaz — pour calciner en une seule opération le bicarbonate humide. On n'a pas besoin de moudre la soude ainsi préparée, on peut l'emballer aussitôt après refroidissement. Ordinairement, elle est d'un plus bel aspect que la soude préparée aux fours, mais elle est plus légère. Aussi les verriers préfèrent-ils la soude des fours qui, étant plus lourde, donne moins de poussières et, par suite, moins de pertes.

De chaque four ou de chaque appareil Thelen, on prélève des échantillons moyens qui sont analysés deux fois par jour. On en détermine le titre alcalimétrique, la teneur en bicarbonate, en chlore, en insoluble et en fer. Pous effectuer ces dosages, on pèse 2,65 gr. de sel qu'on titre directement à l'acide normal. Le double du nombre de centimètres cubes employés donne la teneur pour cent en carbonate Na^2CO^3. Pour doser le chlore, on pèse 5,85 gr. de soude, on sursature par l'acide azotique et on titre avec la solution d'argent. Le dixième du nombre de centimètres cubes employés donne la teneur pour cent en sel marin. Pour déterminer l'insoluble, on dissout 50 grammes de soude dans de l'eau, on filtre, lave, sèche, calcine et pèse. On traite ce résidu calciné par l'acide chlorhydrique bouillant, on réduit par le zinc et on dose le fer au permanganate. Pour doser le bicarbonate, on dissout 2,65 gr. de soude dans de l'eau et on ajoute une solution normale-décime de soude caustique exempte de carbonate jusqu'à ce qu'une goutte du liquide donne, avec une solution d'argent, un précipité jaune ou brun. Comme 1 centimètre cube NaOH, N/10 équivaut à 0,0084 gr. $NaHCO^3$, on déduit du tableau suivant la teneur de l'échantillon en bicarbonate :

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, **1907**, p. 104 ; *Moniteur Scientifique*, **1908**, p. 102.

Centimètres cubes de soude N/10	Bicarbonate °/₀	Centimètres cubes de soude N/10	Bicarbonate °/₀
1	0,317	9	2,219
2	0,634	8	2,536
3	0,951	9	2,853
4	1,268	10	3,170
5	1,585	11	3,487
6	1,902	12	3,804

D'autre part, de l'équation :

$$2\,NaHCO^3 = Na^2CO^3 + H^2O + CO^2,$$

on déduit que 1 partie de bicarbonate équivaut alcalimétriquement à 0,631 p. de carbonate.

Mais on peut aussi calculer la teneur en bicarbonate si l'on connaît la proportion des autres constituants de la soude. Supposons une soude incomplètement calcinée renfermant :

Na^2CO^3	91,6 °/₀
NaCl	0,2 »
Insoluble	0,1 »

Soit x la teneur en bicarbonate, on a évidemment l'équation :

$$91,6 - 0,631\,x + x = 100 - (0,2 + 0,1) = 99,7$$
$$x = 21,95.$$

L'échantillon renfermait donc :

$NaHCO^3$	21,95 °/₀	= 13,85 °/₀ Na^2CO^3
Na^2CO^3	77,75 »	
NaCl.	0,20 »	
Insoluble	0,10 »	

Si, d'une façon générale, on désigne par S la somme des teneurs pour cent en carbonate et en bicarbonate et par T le titre alcalimétrique exprimé en pour cent carbonate Na^2CO^3, la teneur en bicarbonate est donnée par l'équation :

$$x = 2,91\,(S - T).$$

Un échantillon de soude très blanche, incomplètement calcinée sortant d'un four Thelen, avait la composition suivante (mai 1885) :

Na^2CO^3.	68,90 °/₀	= 88,3 °/₀ Na^2CO^3
$NaHCO^3$	30,75 »	
$CaCO^3$ et sable	0,05 »	
Fe	0,02 »	
H^2O, NaCl, etc	0,28 »	Par différence

Outre les analyses indiquées ci-dessus, avec chaque échantillon de soude, on prépare une solution saturée, en chauffant dans un petit récipient 30-40 centimètres cubes d'eau et en l'agitant avec autant de soude qu'il peut s'en dissoudre. Pour que la cristallisation ne se fasse pas trop rapidement, on ajoute quelques gouttes d'eau et on laisse reposer. Cette dissolution permet de reconnaître immédiatement si la soude est marchande. Car si même la bonne qualité, à tous autres points de vue, donne une mauvaise solution, elle doit être retenue et traitée pour cristaux ou pour soude caustique. La soude Leblanc, la meilleure, forme avec l'eau une solution brun foncé qui est acceptée sans réclamation par tout acheteur. Souvent aussi, on obtient un liquide vert ou noir vert, coloration causée par la présence de sulfure de sodium qui réagit avec l'oxyde de fer pour donner du sulfure de fer. On n'a pas encore expliqué le rôle que jouent les formiates et les combinaisons cyanogénées. Mais pour la soude à l'ammoniaque, on exige une pureté beaucoup plus grande. On obtient parfois une dissolution verdâtre, surtout avec les fours, quand on a effectué la calcination avec une flamme fumeuse et réductrice, ou s'il s'est mélangé — surtout avec les charbons qui crépitent, des parcelles de charbon au bicarbonate. Dans ces cas, la coloration verte est due nettement à la présence de sulfure de fer en suspension. Le soufre provient, dans ce cas, de la réduction par la flamme du sulfate et du sulfite contenus dans le bicarbonate ou qui s'y sont formés par l'action des gaz du foyer.

Il arrive aussi qu'une solution, limpide au début, se colore en vert au bout d'une heure environ en laissant déposer un léger précipité de sulfure de fer.

Ces soudes ne doivent pas être mises en vente.

Très souvent la solution est brune, depuis le brun clair jusqu'au brun foncé de la soude Leblanc. Cette soude ne doit être livrée qu'aux consommateurs qu'autant que le précipité qu'elle renferme — mélange d'argile et d'oxyde de fer — ne gêne pas.

Le liquide peut aussi présenter l'aspect d'un lait de chaux et laisser déposer un abondant précipité de carbonate de chaux qui enrobe totalement la faible quantité d'impuretés ferriques que renferme la soude. En 1885, cette soude était très estimée parce que Solvay l'avait lancée. On en a fabriqué intentionnellement dans d'autres fabriques, soit en mélangeant d'une façon quelconque de la chaux à de la soude pure, soit en n'éliminant pas les sels calcaires des saumures. On pouvait donc aussi utiliser le procédé indiqué par Solvay : ajouter du lait de chaux à la saumure pour en précipiter toute la magnésie et laisser les sels calcaires dans le liquide.

Il existe ainsi des préjugés spéciaux du public auxquels le fabricant doit se soumettre pour vendre sa marchandise. C'est ce que ne connaissent que trop les fabricants de « cristaux ».

Enfin, on obtient — ce qui est évidemment le but rationnel auquel on doit tendre — une solution absolument claire. Tantôt la solution concentrée renferme quelques corpuscules en suspension qui la laissent pourtant transparente, tantôt elle est limpide comme de l'eau.

Voici quelques analyses de soude :

	Northwich, 24 juillet 1880	Fabrique autrichienne	Appareil Thelen
Na^2CO^3	98,50	99,20	99,00
NaCl	0,61	0,36	0,35
Insoluble	0,546	0,050	0,050
Fe^2O^3	0,0069	0,023	0,005-0,001

La soude des fours, dans la fabrique autrichienne, avait généralement un titre un peu supérieur en carbonate (98,2-98,8) et un peu supérieur en insoluble, ce qui provenait des cendres entraînées.

Des analyses plus complètes, effectuées dans la fabrique autrichienne, ont donné :

	Soude de l'appareil Thelen 5 février 1885		Soude des fours 8 février 1885	
Substances organiques	0,036 %		0,043 %	
SiO^2 insoluble et sable	0,059 »	= 0,248 % insoluble	0,049 »	= 0,273 % insoluble
Fe^2O^3 »	0,016 »		0,022 »	
Al^2O^3 »	0,011 »		0,017 »	
$CaCO^3$ »	0,154 »		0,178 »	
$MgCO^3$ »	— »		— »	
SiO^2 soluble	0,001 »		0,006 »	
Al^2O^3 »	0,001 »		0,005 »	
Na^2CO^3	98,00 »	= 98,4 % Na^2CO^3	97,400 »	= 98,0 % Na^2CO^3
$NaHCO^3$	0,63 »		0,950 »	
NaCl	0,255 »		0,280 »	
Na^2SO^4	0,100 »	= 0,147 % Na^2SO^4	0,280 »	= 0,284 % Na^2SO^4
Na^2SO^3	0,147 »		0,053 »	
$Na^2S^2O^3$	0,000 »		0,000 »	
Na^2S	0,000 »		0,000 »	
Humidité et perte	0,690 »		0,734 »	

Une soude, au sujet de laquelle une fabrique de verre de Sosnowice avait adressé une réclamation, était d'un blanc pur et donnait une bonne solution concentrée, c'est-à-dire trouble et d'un gris brun. Elle renfermait (20 juillet 1885) :

Eau	5,84 %	
Na^2CO^3	92,50 »	= 98,2 % du produit sec
$NaHCO^3$	0,00 »	
NaCl	0,35 »	
Impuretés diverses et pertes	1,35 »	

L'envoi avait été mouillé à la douane russe, ce dont la fabrique n'était pas responsable.

On trouva aussi dans deux échantillons de soude d'un bel aspect, renfermant 98,5-99 % Na^2CO^3 et donnant une dissolution brune :

	Soude Thelen	Soude des fours
Substances organiques	0,024 %	0,034 %
Insoluble calciné	0,198 »	0,215 »
Insoluble total	0,222 »	0,249 »

Un échantillon de soude de fours, livré à la verrerie de Wurtenthal, d'aspect blanc et donnant une belle solution claire, renfermait :

Teneur en eau	1,315 %	
Substances organiques	0,008 »	
Argile, sable, SiO^2	0,193 »	= 0,388 % insoluble calciné
Fe^2O^3	0,043 »	
Al^2O^3	0,041 »	
$CaCO^3$	0,087 »	
$MgCO^3$	0,032 »	
Na^2CO^3	97,752 »	
$NaHCO^3$	0,000 »	
NaCl	0,187 »	
Na^2SO^4	0,329 »	
Na^2SO^3	0,011 »	
$Na^2S^2O^3$	0,002 »	
Na^2S	0,000 »	

Une soude ayant donné lieu à une réclamation contenait (décembre 1885) :

Humidité	8,082 %	
Argile et sable	0,028 »	
$CaCO^3$	0,181 »	
Fe^2O^3	0,043 »	
NaCl	0,409 »	
Na^2SO^4	0,300 »	
Na^2CO^3	90,957 »	= 99,16 % du produit sec

Cette soude était à peu près blanche, renfermait des morceaux de soude fondue et des particules de charbon. La solution était bonne, mais un peu jaune.

La soude Solvay d'Ebensee, analysée à deux reprises, a donné :

	5 janvier **1886**	Soude émail 23 janvier **1886**
Humidité	4,99	1,060
Insoluble	0,074	0,196
NaCl	0,33	0,244
Na^2SO^4	0,084	0,047
Na^2CO^3	94,60	97,953
$NaHCO^3$	traces	0,500

On demande souvent, dans le commerce, que la soude renfermant une petite quantité de soude caustique, soit analogue à la soude Leblanc. On la prépare très facilement avec de la soude à l'ammoniaque en lui rajoutant, par petites portions, un peu de soude caustique fondue et en passant ensuite aux moulins.

On trouve aussi, dans le commerce, des produits de piètre valeur employés par les ménagères pour le blanchiment, en voici un exemple :

H^2O	48,56 %	NaOH	0,32 %
SiO^2	18,26 »	NaCl	0,39 »
Na^2SO^4	16,59 »	Al^2O^3	0,024 »
Na^2CO^3	15,76 »	Fe^2O^3	0,096 »

Dans un autre échantillon, provenant de Heilpern et Haas, à Vienne, de ces « cristaux », nous avons trouvé :

H^2O	1,685 %	Na^2SO^4	4,414 %
SiO^2	0,460 »	Al^2O^3	0,510 »
Na^2CO^3	84,788 »	Fe^2O^3	0,044 »
NaOH	0,160 »	$CaCO^3$	traces
NaCl	7,805 »		

Une soude de Lebert et Weinwurm titrait 92,0 % Na^2CO^3 et 0,16 % NaOH.

Une autre soude, ayant fait l'objet d'une juste réclamation, renfermait des morceaux de mortier et de brique, elle contenait aussi beaucoup d'eau, mais on ne put savoir si elle provenait de l'usine ou avait été fixée chez le client, cette soude donna à l'analyse (3 janvier 1887) :

H^2O	5,987 %	
Insoluble	1,584 »	
Na^2CO^3	88,860 »	= 91,16 % Na^2CO^3, ou calculé sur la substance sèche, 98,37 % Na^2CO^3
$NaHCO^3$	3,645 »	
NaCl	0,576 »	
Perte totale à la calcination	7,332 »	

En moyenne, la soude calcinée de la fabrique autrichienne renfermait, en 1886-1887 :

Na^2CO^3	98,50-99,00 %	
NaCl	0,30- 0,30 »	
Insoluble	0,05- 0,05 »	dont 0,007-0,005 Fe
Eau	1,15- 0,65 »	

Parmi les publications parues sur le sujet de la calcination, nous ne citerons que les suivantes :

H. Unger, D. R. P. 10392, décrit un appareil à vis transporteur pour la calcination.

Lunge, *Taschenbuch*, **1900**, p. 204, décrit la méthode de dosage de faibles quantités de soude NaOH dans la soude par le procédé usité dans la fabrication de la soude Leblanc, avec du chlorure de baryum.

Hart (*Journ. Soc. Ch. Ind.*, **1887** 34) indique une méthode un peu différente. Il titre avec de l'acide normal, d'abord à la phénolphtaléine, soit a centimètre cube le résultat, on termine en titrant le bicarbonate au méthylorange, soit b centimètre cube l'addition d'acide, $a - b$ = la soude caustique.

Isbert et Venator (*Chem. Ind.*, **1888**, 185) titrent avec une solution alcoolique d'acide rosolique comme indicateur.

R. Williams (*Chem. Ind.*, **1888**, 259) sépare la soude caustique en la dissolvant dans l'alcool absolu où le carbonate est insoluble.

Kissling et Hefelmann (*Chem. Ind.*, **1888**, 441) ont observé que la soude perd, par calcination, jusqu'à 3,22 % CO^2.

Campbell, Bogd et Kirkpatrick, br. anglais 21071, de 1892, décrivent un appareil à sécher et à calciner bicarbonate $NaHCO^3$.

Il en est de même de Fischer, D. R. P. 67143 et de Daguet et Cie (demande de brevet allemand du 2 janvier 1894).

VARIA

Sur l'action du réactif de Nessler sur l'antipyrine, le pyramidon, l'exalgine et l'antifébrine

Par MM. **P. N. Raikow** et **C. Kulumoff**

(*Oesterreichische Chemiker-Zeitung*, VIII, p. 445).

On sait que beaucoup de bases organiques peuvent former avec les sels des acides inorganiques et organiques des sels doubles en général bien cristallisées. Parmi ces combinaisons, seules celles de l'antipyrine ont été bien étudiées. On a préparé ses sels doubles avec les haloïdes mercuriels, avec les salicylates de cuivre, plomb, magnésium, manganèse, zinc, cadmium, cobalt, nickel et fer, en solution neutre ou acide, aqueuse ou alcoolique. Il est intéressant de constater, d'après C. Schuyten (*Bull. Acad. Roy. de Belgique* (3), XXX, 821), qui a étudié la plupart de ces combinaisons, qu'il ne s'en forme pas lorsqu'en solution alcoolique neutre on fait agir l'iodure mercurique HgI^2 sur l'antipyrine ou l'iodure de potassium KI sur le sel double d'antipyrine et de chlorure mercurique. Ville et Astre (*C. R.*, CXXX, 1256) ont pu préparer ce composé non pas en solution neutre mais en solution acide.

La combinaison n'a pas la même composition, ni la même structure que les sels doubles correspondants avec les composés $HgCl^2$ et $HgBr^2$.

La structure des sels doubles d'antipyrine peut, suivant Schuyten et Ville et Astre être ramenée aux deux types ci-dessous :

```
                 CH³                          CH³           CH³
                  |                            |             |
CH ══════════════ C              CH ══════════ C             C ══════════ CH
|                 |              |             |             |            |
CO   CH³ — Az — M″ — R           CO   CH³ — Az — M″ — Az — CH³            CO
  \          /                     \        /    \      /   \            /
       Az                               Az        R    R         Az
       |                                |                        |
      C⁶H⁵                             C⁶H⁵                     C⁶H⁵
```

M″ étant un métal bivalent et R un radical halogène ou salicyle.

Tandis que les chlorure et bromure mercuriques $HgCl^2$ et $HgBr^2$ forment des sels de ces deux structures, les essais effectués pour obtenir un composé avec l'iodure HgI^2 de la première structure sont restés sans résultat.

Dans l'espoir d'y parvenir en solution alcaline, nous nous sommes servis du réactif de Nessler et nous avons opéré de la façon suivante :

```
                         CO — CH
                        /      ||
ANTIPYRINE : C⁶H⁵ — Az         
                        \      
                         Az —  C — CH³
                         |
                         CH³
```

Quand, dans une éprouvette, renfermant quelques centimètres cubes de solution de Nessler, on jette un cristal d'antipyrine, il se produit aussitôt, à partir de ce cristal, des nuages troubles dans le liquide, et un composé huileux vient peu à peu se rassembler en gouttelettes à la surface. On peut facilement préparer le composé qui se forme ainsi en opérant comme suit.

Dans un entonnoir à robinet on agite 25 grammes d'antipyrine finement broyée et 250 centimètres cubes de solution de Nessler. L'antipyrine se transforme peu à peu en une huile lourde qui se rassemble au fond de l'entonnoir, on obtient ainsi 45 grammes d'huile purifiée par filtration.

C'est un liquide limpide, épais, faiblement jaune, de poids spécifique 1,3518 à 19°. Sa réaction est alcaline, il se dissout en formant une solution claire dans l'eau distillée, tandis qu'il trouble l'eau non distillée en y produisant un précipité blanc. La même décomposition se produit quand on fait bouillir quelque temps la solution claire obtenue avec de l'eau distillée. Cette huile se dissout dans l'alcool et l'acétone, mais elle est insoluble dans l'éther, le sulfure de carbone et le chloroforme, même à chaud. Insoluble également dans les solutions alcalines elle y reste inattaquée, tandis que l'acide acétique concentré fournit avec elle, à la température ordinaire un précipité jaunâtre, soluble à chaud et se reprécipitant en beaux prismes jaunes par refroidissement. Cette huile donne aussi un précipité avec les acides chlorhydrique et sulfurique dilués. Tandis que l'acide sulfurique concentré la colore à froid en rouge et la décompose à chaud avec dégagement d'iode. Avec l'acide sulfhydrique il se forme, en solution acétonique un précipité noir de sulfure de mercure, avec une solution de nitrate d'argent, un précipité rouge d'iodure mercurique qui en présence d'un excès de réactif se transforme en iodure d'argent jaune. L'huile d'antipyrine n'est pas volatile, elle est décomposée par la chaleur.

Les essais quantitatifs ont montré que ce n'est pas un produit unitaire mais qu'il renferme une certaine proportion d'eau et d'alcali libres. Nous ne sommes pas encore arrivé à éliminer ces impuretés, nous n'avons donc pas fait d'analyse complète et nous nous sommes contentés de doser le mercure et l'iode pour déterminer leur rapport.

On dissolvait l'huile d'antipyrine dans l'acide acétique et on précipitait par le nitrate d'argent :

0,9454 gr. de produit	ont donné.	0,3100 gr. AgI	=	17,7 % I
0,7228 »	ont donné.	0,2348 »	=	17,5 »

On dissolvait le produit dans l'acide acétique et on précipitait par l'acide sulfhydrique :

0,5141 gr. de produit ont donné . . . . 0,0560 gr. HgS = 9,3 % Hg

Les chiffres trouvés correspondent exactement au rapport atomique I : Hg = 3 : 1.

En traitant 3,7576 gr. d'huile d'antipyrine par de l'acide sulfurique, on a obtenu un résidu de 0,1980 gr. de sulfate K^2SO^4, ce qui correspond à 2,3 % K. Une combinaison de formule $(C^{11}H^{12}Az^2O)^2HgI^2KI$ renfermerait 3,6 % K. On n'a pu déterminer si cette teneur en potassium était accidentelle ou non ; il semblerait plutôt que non d'après la façon dont se comporte le produit avec l'acide acétique.

On a étudié aussi d'un peu près le produit cristallin obtenu par l'action de l'acide acétique. Dans ce but, on traita 20 grammes de l'huile par l'acide acétique, puis on chauffa au bain-marie et on laissa refroidir. Il se déposa alors de petits cristaux bien formés de couleur jaune pâle. On les filtra, on les lava deux fois à l'acide acétique, puis on les sécha à 100° jusqu'à disparition de l'odeur d'acide acétique. Il ne sembla pas que les cristaux eussent été modifiés par cette dessiccation, pourtant par recristallisation dans l'acide acétique il se forma, contre les parois de la capsule quelques petits cristaux rougeâtres indiquant un commencement de décomposition.

La combinaison cristalline est en prismes jaune pâle, fusibles à 133°, insolubles dans l'eau froide, faiblement solubles dans l'eau bouillante où ils se colorent en jaune plus foncé en reprenant leur coloration primitive par refroidissement. La solution aqueuse chaude est neutre au tournesol. Le produit est insoluble dans l'éther et le sulfure de carbone, soluble dans l'acétone et le chloroforme. Les acide sulfurique et nitrique concentrés la décomposent avec formation d'iode libre et de cristaux rouges d'iodure de mercure. On s'assura, par un traitement à la potasse, que le composé ne renfermait pas d'acide acétique et par conséquent ne constituait pas une combinaison analogue à un acétate.

Pour l'analyse élémentaire, on se servit du produit séché à 100°. L'iode fut dosé par précipitation en solution acétique au moyen d'une solution d'argent et aussi par calcination ménagée avec de la chaux iodée et transformation de l'iodure formé en iodure d'argent. La première méthode donna 39,6, 39,5 et 39,3 % d'iode, la seconde 39,1 % d'iode, nous avons admis la moyenne 39,4 %.

Le mercure fut dosé par précipitation sulfhydrique en solution acétique, on trouva ainsi 21,5 et 21,0 %, soit en moyenne 21,2 % Hg.

Deux dosages de carbone donnèrent 27,3 et 27,0 % soit en moyenne 27,2 % C.

Pour l'azote on en trouva 5,8 %.

Ces résultats concordent avec la formule $(C^{11}H^{12}Az^2O)^2HgI^2.HI$ et non avec la formule $C^{11}H^{12}Az^2O.HgI^2$, combinaison que Schuyten et Ville et Astre ont cherchée en vain. C'est ce que montrent les chiffres suivants :

	$C^{11}H^{12}Az^2O^2HgI^2$	$(C^{11}H^{12}Az^2O^2)^2 HgI^2HI$	Expérience
C	20,5 %	27,4 %	27,2 %
Az	4,4 »	5,8 »	5,8 »
Hg	31,1 »	21,0 »	21,2 »
I	39,6 »	39,8 »	39,4 »

La composition empyrique est identique à celle qu'ont trouvée Ville et Astre. Le produit doit donc avoir comme formule de structure :

```
HC = CH³                     H³C = CH
|     |                      |     |
OC    Az — Hg ————————— Az    CO + HI
 \  /  \                /  \  /
  Az    I              I    Az
  |                         |
  C⁶H⁵                      C⁶H⁵
```

La solubilité de ce produit dans les divers solvants concorde avec celle qu'ont trouvée Ville et Astre. Seul le point de fusion diffère sensiblement : 133° au lieu de 119°-120°. Le produit étant bien cristallisé il est difficile d'attribuer cette différence de 13° à des impuretés. Il faudrait plutôt penser que nous avons découvert une combinaison nouvelle de l'antipyrine qui ne diffère que par sa structure de celle décrite par Ville et Astre. Signalons à ce sujet que la réaction de notre produit est neutre tandis que celle de la combinaison de Ville et Astre est acide.

```
                         CO — C — H(CH³)² (diméthylamine-antipyrine).
                        /      ||
PYRAMIDON : C⁶H⁵ — Az<
                        \      
                         Az — C — CH³
                         |
                         CH³
```

On n'a pas encore étudié la réaction de ce corps avec les sels de mercure. En jetant quelques cristaux de pyramidon dans de la solution de Nessler, on les voit jaunir peu à peu et s'amollir, sans qu'il se forme une huile comme dans le cas de l'antipyrine. Pourtant il s'est produit une réaction.

On ajoutait peu à peu 5 grammes de pyramidon broyé à 100 centimètres cubes de solution de Nessler on agitait vivement, puis on filtrait le produit solide et on le faisait bouillir avec de l'acide acétique. Il se forme une solution claire et par refroidissement, il se dépose de très belles aiguilles jaune soufré. A partir de 5 grammes de pyramidon on obtient ainsi directement 4 grammes de produit.

Cette combinaison est insoluble dans l'éther, le chloroforme et le benzène, elle est peu soluble dans l'eau et l'acide acétique froid, mais se dissout facilement dans l'acétone et l'acide acétique bouillant qui est son meilleur solvant. La réaction de la solution aqueuse est neutre au tournesol.

La combinaison recristallisée dans l'acide acétique fond à 170°-172° sans décomposition. Traitée par l'azotate d'argent sa solution acétique donne un précipité d'iodure d'argent et par l'acide sulfhydrique un précipité de sulfure de mercure.

L'acide chlorhydrique, dilué ou concentré, dissout le produit à chaud et le laisse reprécipiter en cristaux par refroidissement. Par ébullition avec l'acide sulfurique dilué, il se forme des cristaux rouges d'iodure HgI^2, avec l'acide sulfurique concentré il se dégage, en outre, des vapeurs d'iode; l'acide nitrique agit de même. Avec la soude à froid, il n'y a ni dissolution, ni réaction, avec la soude à chaud, il y a décomposition et formation d'iodure.

L'analyse du produit a été faite comme pour le composé analogue d'antipyrine :

	$(C^{13}H^{14}Az^3O)^2HgI^2.HI$	$C^{13}H^{14}Az^3O.HgI^2$	$C^{13}H^{14}Az^3OHgI^2HI$	Expérience
Hg.	19,1 %	29,3 %	24,6 %	25,0 %
I	36,5 »	37,3 »	46,7 »	45,2 »

De ces chiffres résultent qu'il faut attribuer au produit la formule brute $C^{13}H^{4}Az^3O.HgI^2HI$ et la formule développée :

```
                              //(CH³)²
             /CO — C — Az<——H
C⁶H⁵ — Az<         ‖        \I
    CH³ —\Az — C — CH³
          /\
         I  Hg — I
```

qui correspond à la combinaison double d'antipyrine que Schuyten ni Ville et Astre n'ont pu obtenir et qui ne se produit pas non plus, comme nous l'avons montré, lorsqu'on opère en milieu alcalin. L'introduction d'un groupe de diméthylamine modifie donc la façon dont se comporte l'antipyrine avec le réactif de Nessler.

En établissant ces formules de structure, on a toujours supposé que c'est à l'atome d'azote non lié au noyau benzénique que venait se fixer le groupement mercuriel et que cet atome devenait ainsi pentavalent. Il était de quelque intérêt de voir si l'autre atome d'azote pouvait remplir cette fonction. L'antipyrine et le pyramidon sont peu propres à cette détermination en raison de la forte différence de basicité des deux atomes. L'acétanilide et la méthylacétanilide paraissent plus appropriées à cette recherche. Elles ne possèdent qu'un atome d'azote correspondant exactement à celui que nous voulons étudier dans l'antipyrine, de sorte que la formule la plus simple d'un produit d'addition de l'acétanilide serait :

```
              /H
             /CO — CH³
C⁶H⁵ — Az<
             \HgI
              \I
```

Antifibrine : $C^6H^5 — AzH — CO — CH^3$ (acétanilide).

L'acétanilide ne réagit pas à froid avec la solution de Nessler. Mais à chaud l'acétanilide fond et se transforme en une huile jaune qui se rassemble au fond de l'éprouvette et se prend, par refroidissement, en cristaux jaunes. Ce corps est insoluble dans l'éther, le chloroforme et l'alcool, il est décomposé par l'eau avec séparation d'iodure HgI^2. Deux déterminations d'iode donnèrent 8,0 et 8,2 % d'iode alors que les combinaisons $C^8H^9OAz.HgI^2$ et $(C^8H^9OAz)^2AgI^2$ en renferment 43,1 % et 35,0 %. Il en résulte que l'antifibrine ne réagit que partiellement avec la liqueur de Nessler et que la combinaison formée est peu stable. Ce fait concorde bien avec le caractère indifférent de l'acétanilide.

```
                       /CH³ (méthylacétanilide).
Exalgine : C⁶H⁵ — Az<
                       \CO — CH³
```

L'exalgine réagit déjà à froid avec la solution de Nessler en se transformant en une huile lourde très semblable d'aspect avec celle que fournit l'antipyrine. Fraichement préparée elle est d'un jaune clair, mais elle devient, à la longue vert-foncé, même en récipients hermétiquement clos. Mêlée avec un peu d'eau, elle forme une solution limpide qui se conserve telle quelle, mais une forte addition d'eau la dissocie; il se forme tout d'abord de l'iodure de mercure jaune qui se transforme bientôt dans la modification rouge et cela d'autant plus vite que la proportion d'eau est plus forte. Cette huile est soluble en toutes proportions dans l'acide acétique, mais on ne peut séparer de cette solution un corps solide. C'est en cela que ce produit se différencie du composé analogue obtenu avec l'antipyrine. La solution acétique n'est pas modifiée par une longue ébullition, mais elle est dissociée par addition d'eau ou d'éther ou d'éther de pétrole, tandis que le sulfure de carbone et l'alcool sont sans action.

Avec l'acide sulfurique et l'acide nitrique concentrés l'huile se comporte comme le produit obtenu avec l'antipyrine, il y a dégagement d'iode et formation d'iodure de mercure.

N'ayant pu préparer aucun produit solide à partir de ce composé nous nous sommes bornés à y déterminer les proportions d'iode et de mercure.

Deux analyses ont donné 25,0 et 25,3 % Hg et 15,4 et 15,2 % I, ce qui donne un rapport Hg : I :: 1 : 3.

Cette huile n'est certainement pas un produit unitaire, la double combinaison qu'elle renferme peut avoir l'une des deux formules de structure :

```
                                             CH³
                                              |
                                      C⁶H⁵ — Az — OC — CH³
        CH³                                  /|
         |                                  I |
C⁶H⁵ — Az — OCCH³          ou                Hg
       /\                                   I |
      I  Hg — I + HI                         \|
                                      C⁶H⁵ — Az — OC — CH³ + HI
                                              |
                                             CH³
```

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 2 mars. — M. le Ministre de l'instruction publique adresse ampliation du décret du Président de la République approuvant l'élection de M. Baillaud dans la section d'astronomie à la place de M. Lœvy.

— M. le Président donne lecture d'une lettre du prince Roland Bonaparte concernant le don d'une somme de 100 000 francs consacrée à la cause du progrès scientifique.

— Sur quelques spectres de phosphorescence. Note de M. Henry Becquerel.

Il est à remarquer que les spectres de la lumière émise par les fluorines présentent des intensités relatives variables avec les échantillons étudiés. En outre, les spectres de phosphorescence de l'apatite (fluophosphate de chaux contenant des traces de didyme) et de la scheelite (tungstate de chaux) sont presque identiques.

— Epreuves réversibles. Photographies inégales. Note de M. G. Lippmann.

— Sur les engins grêlifuges. Note de M. J. Violle.

— Le lithium dans les minerais actifs. Note de MM. sir William Ramsay et Alex. Cameron.

M. Ramsay fait remarquer au sujet de M. Mac Coy en Amérique et de Mlle Gleditsch en France qu'il a signalé la présence du lithium dans les sels de cuivre traités par le radium non parce qu'il croyait qu'il est le seul produit du changement, mais seulement parce que sa présence ne peut être expliquée que par ce changement.

— Sur l'hydrogénation directe des quinones aromatiques. Note de MM. Paul Sabatier et A. Mailhe.

L'hydrogénation des quinones aromatiques a lieu quand on les traite par le nickel réduit à une température voisine de 200°, au-dessus de cette température elles se décomposent.

— M. le Ministre de l'Instruction publique invite l'Académie à présenter une liste de deux candidats au poste de directeur de l'Observatoire de Toulouse, vacant par suite de la nomination de M. Baillaud au poste de directeur de l'Observatoire de Paris.

— M. le Secrétaire perpétuel communique une lettre du Ministre de l'Instruction publique relative aux postes d'étude que son département a acquis pour la France au « Laboratoire international de physiologie du Mont-Rose ». (On se demande quel intérêt peuvent avoir des expériences de physiologie au Mont-Rose, à 4 500 mètres. On ne peut guère supposer que l'on va aller habiter ces parages à moins qu'on ne veuille y envoyer les tuberculeux et les cardiaques.)

Ouvrages reçus et signalés par le Secrétaire perpétuel.

1° *Traité des courbes spéciales remarquables planes et gauches*, par M. Gomes Texeira.

2° *Le fascicule IX (Oiseaux) des Décades zoologiques de la mission scientifique permanente d'exploration en Indo-Chine.*

3° *Le XXe bulletin de la Société d'histoire naturelle d'Autun.*

— Sur les surfaces à lignes de courbure confondues. Note de M. Raffy.

— Cas de réduction des équations différentielles de la trajectoire d'un corpuscule électrisé dans un champ magnétique. Note de M. Carl Störmer.

— Mesure électrique des petites longueurs. Note de M. A. Guillet.

— Sur l'arc voltaïque jaillissant dans une enceinte limitée par une paroi épaisse. Note de M. Adolphe Minet.

— Sur la chaleur de vaporisation de l'acide propionique. Note de M. Faucon.

L'acide propionique doit avoir sa molécule polymérisée à l'état gazeux aux environs de la température d'ébullition vers 140°, tout comme les deux premiers termes des acides gras, acides formique et acétique.

— Détermination du poids atomique de l'Europium. Note de M. G. Jantsch.

Le poids atomique de l'europium déterminé d'après la méthode de MM. Urbain et Lacombe (décomposition du sulfate en oxyde) a été trouvé égal à 152,03 en moyenne qui concorde avec le nombre donné par MM. Urbain et Lacombe.

— Sur l'oxydabilité du platine. Note de M. Marie.

Le platine s'oxyde par électrolyse même par simple contact de réactifs oxydants.

— Sur un nouveau type de combinaison du soufre avec certains iodures. Note de M. V. Auger.

On obtient des composés d'addition du soufre dans lesquels une molécule d'iodure est unie à un certain nombre de molécules de soufre S^8. On les obtient en faisant réagir les corps en solution sulfocarbonique. L'iodoforme donne un composé de formule $HCl^3\ 3\ S^8$, le tétraiodoéthylène donne la combinaison $Cl^2 : Cl^2\ 4\ S^8$. Parmi les iodures minéraux, les triiodures ont été étudiés, tous ont donné des composés d'addition, à part le triiodure d'arsenic.

— Synthèses au moyen des dérivés organo-métalliques mixtes du zinc. Cétones-alcools. Note de MM. E. E. Blaise et I. Herman.

Les chlorures d'acides β-acétoxylés, en réagissant sur les dérivés organo-métalliques mixtes du zinc, donnent avec un excellent rendement les cétones β-acétoxylées correspondantes. Parmi celles-ci, les cétones β-acétoxylées dont le carbone α possède encore 1 atome d'hydrogène sont transformées directement par action des alcalis en cétones non saturées αβ correspondantes, sans production de cétones alcools. Il était intéressant de savoir si les cétones alcools seraient, au contraire, insolubles dans le cas où le carbone α est disubstitué et particulièrement si ces cétones ne seraient pas susceptibles de transpositions moléculaires. L'expérience démontre que les cétones-alcools β-αα disubstituées peuvent être préparées facilement, mais elles sont très instables vis-à-vis des alcalis étendus chauds.

L'acide oxypivalique sur lequel on a expérimenté a été transformé en éther acétique, puis ce dernier en chlorure d'acide que l'on condense avec l'iodure de zinc éthylé pour obtenir l'acétone acétoxylée qui est l'acétoxypseudobutyléthylcétone qui fond à 27° et bout à 98-99° sous 14 millimètres. La potasse aqueuse à 10 $^0/_0$ la décompose en donnant de l'aldéhyde formique, de l'acide formique et des liquides formés d'un mélange de cétones, l'une bouillant à 113-115°, et l'éthylisopropylcétone, la seconde, contient 7 atomes de carbone, enfin un polymère de la cétone non saturée.

La formation d'aldéhyde formique s'explique fort bien, il en est de même de celle de l'éthylisopropylcétone. Quant à l'acide formique, sa production ne peut s'expliquer que par l'action de l'alcali. Enfin la présence d'une cétone en C^7 est moins facile à expliquer, elle doit probablement provenir d'une transposition moléculaire et avoir pour formule :

$$(CH^3)^2CH - CO - C\begin{cases} CH^2 \\ CH^3 \end{cases}$$

— Préparation et caractères de la *d*-talite cristallisée. Note de MM. Gabriel Bertrand et P. Bruneau. La talite *d* a été préparée par la méthode de Fischer par réduction de l'acide talonique préparé par isomérisation de l'acide *d*-galactonique, mais en la modifiant dans quelques détails pour augmenter le rendement. On transforme la talite en acétal benzoïque et l'on en extrait la talite à l'état sirupeux que l'on traite par dix fois son poids d'alcool absolu. Les solutions alcooliques sont abandonnées à elles-mêmes et finissent par donner des cristaux que l'on purifie. La *d*-talite pure fond à 86°, son pouvoir rotatoire en solution aqueuse à 10 $^0/_0$ est égal à 0°,55′ sous 30 centimètres d'épaisseur et à la température de + 18° ; $\alpha_D = + 3°,05$.

— Recherches physico-chimiques sur les savons considérés comme colloïdes. Note de MM. André Mayer, Georges Schœffer et E. F. Terroine.

— Sur le triage des minéraux par l'électro-aimant. Note de MM. A. Chevallier et L. Verain.

— Sur l'application à la thorine d'une méthode générale de synthèse de fluorures et de silicates. Note de M. A. Duboin.

Le fluorure de thorium a été obtenu par fusion de la thorine dans le fluorhydrate de fluorure de potassium et chauffée rouge ; le culot obtenu est refondu dans un excès de chlorure ou de bromure de potassium pour le purifier. La thorine cristallisée a été préparée au moyen de la fusion de la thorine amorphe dans un mélange de carbonate et de fluorure de potassium. Enfin le silicate double de thorine et de potasse s'obtient en fondant de la thorine dans un mélange en fusion de silice et de fluorure de potassium.

— Sur l'existence de glandes céphaliques chez le *Machilis Maritima Leach.* Note de M. L. Bruntz.

— Sur un lépidoptère hétérocère (Zeuzera pyrina) nuisible au chêne-liège en Algérie. Note de M. Lesne.

— Recherches spectroscopique de la bile. Note de M. Auché.

Réactifs : 1° Solution saturée d'acétate de zinc ou de l'ammoniaque saturée d'oxyde de zinc pur. 2° Solution alcoolique d'iode à 1/100 ou solution dans l'iodure de potassium. Le liquide contenant le pigment est placé dans un tube à essai. On ajoute quelques gouttes d'ammoniaque puis quelques gouttes du réactif (1), puis une goutte du n° 2 en surveillant au spectroscope la croissance d'une bande dans le rouge entre B et C, c'est-à-dire entre 650 λ et 700 λ. Cette bande est caractéristique de la matière colorante biliaire.

— Nouvelles acquisitions sur le Kala-azar : cultures, inoculation au chien, étiologie. Note de M. Charles Nicolle.

Le parasite de l'anémie splénique infantile au Kala-azar provient probablement du chien et cette maladie est transmissible à l'homme par les parasites cutanés.

— Les roches anciennes et le terrain permien de Châtillon-sur-Saône (Vosges). Note de M. A. Doby.

— Sur l'existence d'une faune et d'une flore permiennes à Madagascar. Note de M. Marcellin Boule.

— Sur l'Infralias du Hodna (Algérie). Note de M. J. Savornin.

Commission chargée d'examiner les demandes relatives aux postes d'étude du laboratoire du Mont-Rose. Le Président en exercice, les deux secrétaires perpétuels et MM. Van Tieghem, Chauveau, Perrier, Violle, Roux, Bouvier, Dastre.

Délibération sur le mode d'emploi dans les annuités offertes par le prince Roland Bonaparte.

Séance du 9 mars. — Sur les carbonates neutres alcalins et alcalinoterreux. Note de M. de Forcrand.

Il semble, d'une manière générale, que la température de dissociation des carbonates de chaux, de lithium, de strontium et de baryum est toujours plus basse que celle qui résulte des données thermochimiques et que l'écart augmente, en suivant l'ordre indiqué ci-dessus, de Ca à Ba, à mesure que la stabilité devient plus grande En ce qui concerne la stabilité des carbonates alcalins, on arrive à des résultats peu certains.

— Sur les minerais de fer ordoviciens de la Basse-Normandie et du Maine. Note de M. Œhlert.

— M. O. Lannelongue fait hommage à l'Académie d'un ouvrage intitulé : *Influences modificatrices de l'évolution tuberculeuse ; Recherches expérimentales*, publié en collaboration de MM. Achard et Gaillard.

— Commission chargée de présenter à l'Académie un Rapport sur le mode d'emploi des annuités offertes par le prince Roland Bonaparte. M. le Président en exercice et le prince Roland Bonaparte en font partie de droit, les autres membres élus au scrutin sont MM. Darboux, Deslandres et Bouquet de la Grye pour les sciences mathématiques, A. de Lapparent, Le Chatelier, pour les sciences physiques. Ajouter, pour les sciences physiques, Cailletet pour la section des Académiciens libres.

— Parmi les pièces imprimées de la Correspondance, le Secrétaire perpétuel signale :
1° *Toute la chimie minérale par l'électricité*, par M. Jules Séverin ;
2° Sven-Hedin, *Scientific results of a journey in central Asia*, 1899-1902.
— Recherches nouvelles sur les étoiles variables. Note de M. Charles Nordmann.
Des recherches exécutées sur β de la Lyre et δ de Céphée, il résulte : que l'amplitude et la forme de la variation lumineuse de ces deux étoiles diffèrent notablement suivant qu'on considère telle ou telle région de leur spectre visible.

— Sur une surface hyperelliptique du quatrième degré sur laquelle 30 droites sont tracées. Note de M. E. Traynard.

— Sur les problèmes d'élasticité à deux dimensions. Note de M. G. Kolossof.

— Cas de réduction des équations différentielles de la trajectoire d'un corpuscule électrisé dans un champ magnétique. Note de M. Carl Störmer.

— Accroissements de sensibilité des révélateurs électrolytiques sous diverses influences. Note de M. Edouard Branly.

— Sur la théorie du mouvement brownien. Note de M. P. Langevin.
— Flammes sonores renforçant plusieurs sons. Note de MM. G. Athanasiadis.
— Sur un dispositif spectrophotométrique. Note de M. J. Thovert.
— Action des sels alcalins à base fixe sur la combustion des gaz et des poussières combustibles. Note de M. Dautriche.

Pour éviter la combustion des produits de détonation des explosifs à combustion incomplète, il suffit de les surdoser avec de petites quantités de sels de potasse ou de soude. L'emploi de ces explosifs dans les mines grisouteuses ne saurait donc être rejeté *a priori*. D'autre part, les autres matières ajoutées et, en particulier, les sels alcalinoterreux, n'ont qu'une action restreinte sur la combustion des produits ; d'après les chaleurs dégagées, ils paraissent s'opposer à la combustion de l'oxyde de carbone.
L'addition de sels alcalins doit être également faite pour éviter l'inflammation des mélanges combustibles qui préexistent dans le voisinage des cartouches (grisou-houille). La sécurité des explosifs français à base de nitroglycérine, nitronaphtaline et nitrate d'ammoniaque serait beaucoup augmentée par l'adjonction d'une petite quantité de nitrate de potasse ou de soude.
— Sur la combustion sans flamme et l'inflammation des gaz à l'extrémité d'une tige métallique. Note de M. Jean Meunier.

— Sur la composition du grain d'amidon. Note de Mme L. Gatin Gruzewska.
Le grain d'amidon contient l'amylopectine et l'amylose comme l'ont indiqué MM. Maquenne et Roux.
L'*amylopectine* est un corps mucilagineux nouveau, qui a tous les caractères de l'amidon, excepté celui de rétrograder après chauffage ; on peut le rapprocher du glycogène ;
2° L'*amylose* qu'on peut appeler *amidon soluble pur*, est un ensemble de substances semblables dans des états différents de condensation et peut-être d'hydratation. Les moins condensées sont solubles dans l'eau froide. Les solutions préparées à l'aide des alcalis sont stables, celles obtenues par l'action de la chaleur le sont moins et rétrogradent rapidement ;
3° Dans le grain d'amidon de la pomme de terre, l'amylopectine forme l'enveloppe composée de sacs successifs et l'amylose la substance interne.
— Observations sur la note de Mme Gatin Gruzewska. Note de M. Maquenne.
L'isolement simultané de l'amylose et de l'amylopectine, réalisé de deux manières différentes de Mme Gatin, marque un progrès considérable dans la connaissance de l'amidon naturel ; il vient d'abord démontrer, d'une façon irréfutable, l'exactitude des conclusions auxquelles sont antérieurement arrivés M. Roux et M. Maquenne ; il nous apprend, en outre, quelque chose de plus, qui paraît digne d'attention. L'amylopectine, séparée de l'amylose, présente encore, quoiqu'à un moindre degré, la propriété de se colorer par l'iode. Il est probable que cette propriété appartient à l'amylopectine que l'on peut, en attendant que l'expérience ait confirmé ou infirmé l'hypothèse, considérer comme de l'amylose condensée ou polymérisée.
— Sur la durée des peroxydiastases des graines. Note de MM. Brocq-Rousseu et Edmond Gain.
On a pu mettre en évidence la présence d'une peroxydiastase dans les graines de deux plantes âgées de plus de deux siècles. Il y a là une persistance remarquable et inattendue d'une propriété diastasique.
— Caractères biologiques et pouvoir pathogène du *Sterigmatocystis lutea*, Bainier. Note de MM. Sartory et Jourde.

— Métamorphisme et tectonique des terrains paléozoïques du Morvan et de la Loire. Note de M. Albert-Michel Lévy.

— Les éruptions de la Limagne. Sept périodes d'activité volcanique du Miocène inférieur au Pleistocène. Note de M. Ph. Glangeaud
— Observation de foudre en boule. Note de M. Isidore Bay.

Séance du 16 mars. — Sur l'extension du Théorème de Clausius. Note de M. E. Amagat.
— Des caractères de l'infection tuberculeuse dans leurs rapports avec le diagnostic de la tuberculose par les moyens révélateurs. Note de MM. S. Arloing et Thévenot.
— Rapport sur la nécessité de l'application exacte du système métrique décimal à toutes nos monnaies, par M. Violle, rapporteur de la Commission, composée de MM. Darboux, Bouquet de la Grye, Mascart, Lippmann, Poincaré, Radau.
— Les candidats présentés pour remplir les fonctions de directeur de l'Observatoire de Toulouse en remplacement de M. Baillaud, nommé directeur de l'Observatoire de Paris. En première ligne : M. E. Casserat ; en deuxième ligne : M. L. Fabry.
— M. le Ministre du Commerce et de l'Industrie invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats à la chaire de géométrie appliquée aux arts vacants au Conservatoire national des Arts et Métiers par suite du décès de M. Laussedat.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Une notice sur la vie et les travaux de Henri Moissan*, par Paul Lebeau ;

2° *Das Ohrlabyrinth als Organ der Mathematischen Sinne für Raum und Zeit*, par E. von Cyon.

— Sur la dispersion de la lumière dans les espaces célestes. Historique de la question et premiers résultats. Note de M. G.-A. Tikhoff.

L'emploi des méthodes spectrophotométriques ont donné des résultats encourageants et les recherches sur la dispersion cosmique sont engagées dans une bonne voie. En particulier, la méthode, qui est basée sur l'enregistrement photographique et les filtres sélecteurs se prête bien au développement ultérieur, puisqu'on peut aller avec les miroirs métalliques dans l'ultraviolet jusqu'à 300 millimètres d'une part (voir les travaux de M. Hyggins) et, d'autre part, jusqu'à la région rouge et même infrarouge.

— Sur la présence de la vapeur d'eau dans l'atmosphère de la planète Mars. Note de M. L. Lowel.

On a depuis longtemps discuté sur la présence de la vapeur d'eau dans l'atmosphère de Mars. Or, dans le mois de janvier de cette année, on a obtenu des spectres photographiques de Mars qui montrent nettement le spectre de la bande *a* qui est de beaucoup la bande la plus intense de la vapeur, alors que le spectre de la Lune, photographié sur la même plaque, n'en offre aucune trace.

— Sur les séries de polynomes Tayloriens. Note de M. A. Buhl.

— Solution générale du problème d'équilibre dans la théorie de l'élasticité, dans le cas où les efforts sont donnés à la surface. Note de M. A. Korn

— Sur l'électrolyse des dissolutions d'acide chlorhydrique. Note de M. Th. Guilloz.

MM. Noyes et Sammet ont publié un travail sur la mobilité des ions H et Cl dans les solutions étendues d'acide chlorhydrique et ont trouvé des nombres parfaitement concordants dans de longues séries d'expériences. Ces recherches constituent une *preuve expérimentale* que les perturbations dues au dégagement de O dont les phénomènes de l'électrolyse n'influencent en aucune façon l'exactitude des nombres de transport. D'ailleurs, on pourrait le prévoir puisque dans une dissolution étendue d'acide chlorhydrique, les ions Cl et H sont les seuls qui conduisent le courant électrique, les ions H et OH de l'eau ne prenant aucune part appréciable à la conductibilité.

— Sur la vitesse d'évaporation et sur un procédé de détermination de l'état hygrométrique. Note de M. P. Vaillant.

— Sur les hydrates de l'acide arsénique. Note de M. Auger.

L'hydrate $(AsO^4H^3)^2H^2O$ possède, au-dessous de 0°, une tension de dissociation notable et perd de l'eau, même à — 10° ;

2° Cette perte d'eau ne s'arrête, vers 12°, qu'à la formation de l'hydrate $As^3H^5O^{10}$ qu'on peut formuler $As^2O^7H^4 . AsO^3H$. Ce qui exclut, dans ces conditions, l'existence de l'acide pyroarsénique ;

3° A partir de 12° et jusqu'à 148° environ, la composition de l'hydrate, obtenu en milieu desséchant, reste voisine de $As^3O^{10}H^5$, les variations de composition oscillant de + 0,06 à — 0,3 autour du poids moléculaire 130 = $As^3O^{10}H^5$;

4° Le produit auquel Joly attribuait la formule $As^4O^{13}H^6$ est, en réalité, l'hydrate précédent.

De 180° à 440°, la déshydratation de $As^3O^{10}H^5$ est complète et à partir de 440°, l'anhydride arsénique commence à perdre de l'oxygène.

— Sur les pseudomorphoses des microclines dans les microgranites de la vallée de la Meuse (Ardennes). Note de M. Jacques de Lapparent.

— Paramètres magmatiques des séries volcaniques de l'Anglona et du Logudoro (Sardaigne). Note de M. Deprat.

— L'asymétrie de la figure et son origine. Note de M. Richard Liebreich.

Après avoir étudié 2000 crânes du Musée d'anthropologie du Jardin des Plantes, les 3000 crânes du Collegio Romano de Rome, les 400 crânes des momies de l'Ecole de Médecine du Caire, c'est-à-dire des crânes de toutes les races, de tous les temps, même les préhistoriques, et après avoir complété le résultat de ces études avec des observations sur les vivants de différentes races, M. Liebreich a constaté que l'asymétrie n'est pas, comme le veut Lombroso, une tare un stigmate, une malformation, un signe de dégénérescence, mais, au contraire, la forme normale de la figure. Quelles sont les conditions physiologiques qui font de cette irrégularité dans sa forme la condition normale ? Il est facile de les indiquer. On sait que la tête de l'embryon, et avec lui le reste du corps, se déplacent de la position médiane vers la position latérale, parce que le diamètre postéro-antérieur du bassin est plus petit que ses autres diamètres. Cette différence dépend de la colonne vertébrale et de la courbe de sa partie inférieure. C'est cette courbe, aussi bien que les deux autres courbes de la colonne vertébrale, qui est indispensable pour la position, la marche et les autres mouvements humains.

Aussi, M. Liebreich arrive à cette conclusion que : l'asymétrie est une conséquence, un accompagnement nécessaire de la position verticale de l'espèce humaine et devient pour elle un des signes distinctifs.

— Quantité de rayons X absorbé et quantité transmise par les couches successives de tissus. Note de M. H. Guilleminot.

— Essai sur la greffe des tissus articulaires. Note de M. Henri Judet.

— M. Henri Mathouillot adresse une Note à laquelle sont jointes deux photographies de *foudre globulaire* prises pendant la nuit du 23 octobre 1903, au Perray, près de Rambouillet.

— La section d'astronomie présente la liste suivante de candidats à la place laissée vacante dans la section d'astronomie par suite du décès de M. Janssen :

En première ligne, par ordre alphabétique, MM. Andoyer, Maurice Hamy.

En seconde ligne, M. Puiseux.

Séance du 23 mars. — Théorie de l'écoulement sur un déversoir vertical en mince paroi et sans contraction latérale. Cas de la nappe ondulée et son raccordement au cas de la nappe plongeante. Note de M. J. BOUSSINESQ.

— M. J. TANNERY fait hommage à l'Adadémie, au nom de Mme de Blignières, fille d'Evariste Galois, des manuscrits de ce dernier. Le grand mathématicien a été, on le sait, tué dans un duel.

— Sur la théorie de l'électrocapillarité. Note de M. GOUY.

L'expérience montre que la courbe électrocapillaire des corps actifs de la Chimie minérale ne dépend que de l'anion. Elle est sensiblement la même pour les sels d'un même acide et pour l'acide lui-même, et très différente, au contraire, pour les divers sels d'un même métal ou pour les divers acides. Depuis lors, le cas inverse a été découvert avec les bases organiques fortes (ammoniums quaternaires, etc.) et leurs sels d'acides inactifs. Pour ces corps, la courbe électrocapillaire ne dépend que du cathion : elle est la même pour la base et ses divers sels. Les forces non électriques φ agissent ici sur les cathions ; la surface, mercure électrolyte, est le siège des mêmes couches que plus haut, mais de signe opposé, et, au maximum, le mercure est positif par rapport à l'électrolyte.

Ces deux effets opposés, prévus par la considération des forces φ, sont absolument d'accord avec les déplacements du maximum suivant l'axe des potentiels, que montrent les courbes électrocapillaires.

Soit le cas où les forces φ s'exercent sur les molécules du corps dissous et non sur les ions. L'expérience montre que ce cas est réel, car la courbe électrocapillaire d'un électrolyte inactif est profondément modifiée par l'addition d'une petite quantité d'un corps inorganique A neutre, et sensiblement de la même manière quel que soit l'électrolyte. Le corps A ne fournissant pas d'ions et ne modifiant pas les ions préexistants, ce sont les molécules elles-mêmes de A qui produisent ces effets en venant s'accumuler à la surface du mercure sous l'action des forces φ.

Après deux tours de scrutin pour l'élection d'un membre de la section d'astronomie en remplacement de feu M. Janssen. M. Maurice Hamy a été nommé par 31 voix contre 28 données à M. Puiseux. M. Andoyer avait obtenu 1 voix au premier tour.

— M. LE SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Plusieurs volumes du *Bulletin* et de l'*Annuaire*, et divers Mémoires publiés par la Station séricicole du Caucase, par M. SHAWROF, directeur de la Station ;

2° *Nuove notizie storiche sulla vita et sulle opere di Macedonio Melloni*, par J. GUARESCHI.

3° Observatoire Jarry-Desloges, temporairement au Revard. *Observations des surfaces planétaires : la Lune, Jupiter, Saturne, Mercure* ;

4° *La carte géologique internationale de l'Amérique du Nord*, par Emm. DE MARGERIE ;

5° *Dynamique appliquée*, par Léon LE CORNU.

— Détermination à l'Observatoire de Paris des erreurs systématiques des reproductions des réseaux de la carte du ciel. Note de M. Jules BAILLAUD.

— Applicabilité et modes divers de représentation des surfaces à lignes de courbures confondues. Note de M. L. RAFFY.

— Sur l'application d'un procédé alterné au problème biharmonique. Note de M. S. ZAREMBA.

— Remarque relative à ma note sur les équations différentielles d'un corpuscule électrisé dans un champ magnétique. Note de M. Carl. STÖRMER.

— Sur les gaz provenant des étincelles électriques. Note de M.M. DE BROGLIE.

Avec tous les métaux examinés, le gaz s'est présenté comme renfermant : 1° des ions de faible mobilité. 2° des centres neutres susceptibles de se transformer en ions de faible mobilité par expositiou au radium et aux rayons de Rœntgen et donnant aux gaz qui les renferment une aptitude exceptionnelle à s'ioniser par barbotage. 3° des poussières ténues, visibles dans le faisceau d'un arc ; ces poussières très différentes d'aspect, suivant le métal, sont particulièrement abondantes avec le sodium, le thallium, le bismuth ; dans le cas du thallium, par exemple, les particules faciles à voir avec un grossissement modéré sont d'une grosseur assez homogène, franchement ultramicroscopiques et présentent un mouvement brownien caractérisé ; elles tombent lentement.

Ces poussières sont en partie électrisées, elles constituent vraisemblablement le principal véhicule de la réaction spectrale.

Les particules provenant du sodium grossissent rapidement et deviennent des gouttelettes quand l'air est humide.

Les gaz qui ont barboté dans l'eau pure ne présentent pas de nuage visible dans le faisceau d'un arc (quand il n'y a pas pulvérisation grossière du liquide) ; mais on en aperçoit un dès que des traces salines sont introduites ; on sait qu'on peut obtenir aussi de beaux spectres de flammes par ce procédé.

— Sur les spectres d'absorption des cristaux des terres rares et leurs modifications dans un champ magnétique aux températures de liquéfaction et de solidification de l'hydrogène. Note de MM. Jean BECQUEREL et H. KAMERLINGH ONNES.

Il résulte de cette note que, si l'on admet que l'absorption est due à des électrons soumis à une force quasi-électrique :

1° La masse de ces électrons dépend de la direction du mouvement ; la mobilité de cette masse électromagnétique pourrait résulter d'une forme ellipsoïdale de l'électron ;

2° Comme les bandes ont sensiblement la même position dans les trois spectres, les trois constantes des forces quasi-électriques sont proportionnelles aux trois masses principales.

— Recherches de faibles quantités d'hélium dans les minéraux. Note de M. BORDAS.

— Photographie des vibrations de la voix. Note de M. MARAGE.

— Sur quelques exemples de raies présentant le phénomène de Zeeman anormal dans le sens des lignes de force magnétique. Note de M. A. DUFOUR.

Le second spectre de l'hydrogène dont la structure n'est pas encore dégagée est formé de raies qui

nous donnent trois types d'effet Zeeman : longitudinal observés dans les bandes obéissant à des lois simples : pas d'action du champ sur la raie, phénomène de Zeeman ordinaire ou enfin phénomène anormal de Zeeman.

— Action du chlore sur le dithymol. Note de M. H. Cousin.

Quand on traite le dithymol $C^{20}H^{26}O^{2}$ en suspension dans le chloroforme par un courant de chlore, il y a d'abord formation d'un dichlorodithymol ; puis l'halogène, agissant comme oxydant, enlève deux atomes d'hydrogène au dérivé chloré en formant un corps de formule $C^{20}H^{22}Cl^{2}O^{2}$ qui est un dichlorodithymoquinone ; enfin, si l'action du chlore est continue, le dérivé précédent fixe deux atomes de chlore avec formation d'un composé de formule $C^{20}H^{22}Cl^{4}O^{2}$ qui est le chlorure de dichlorodithymoquinone.

— Sur quelques dérivés de la phénylisoxasolone. Note de MM. Wahl et André Mayer.

La phénylisoxasolone se condense facilement avec les aldéhydes. La réaction des aldéhydes aromatiques avec la phénylisoxasalone s'obtient de préférence en milieu alcoolique avec ou sans agent de condensation. Elle est lente à froid, mais elle devient rapide à la température ordinaire par addition d'une faible quantité de pipéridine. Dans la plupart des cas, il suffit de chauffer à la température d'ébullition la solution alcoolique des deux corps sans addition d'agent de condensation. La réaction a lieu suivant l'équation suivante :

```
C⁶H⁴ — C ———— CH                              C⁶H⁴C ———— C = CH — R
       |       |                                     |       |
  Az —\       /— CO  + CHO — R  =              Az —\       /— CO      + H²O
        \   /                                          \   /
          |                                              |
          O                                              O
```

La facile condensation de la phénylisoxasolone avec les aldéhydes aromatiques semble indiquer qu'elle possède un groupement méthylénique. Sachs a montré que les corps possédant un tel groupement sont susceptibles de se combiner avec la nitroso-diméthylaniline. La phénylisoxazolone donne, dans ces conditions, la diméthylamidophénylimine de la phénylisoxazoldione.

— Sur les produits de l'action du chlorure d'aluminium et du gaz chlorhydrique sur le benzène ; méthylphénylcyclopentane. Note de M. Gustavson.

Parmi les produits de l'action du gaz chlorhydrique sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium, on obtient du méthylcyclopentane. On isole ce corps en traitant par l'acide sulfurique fumant la partie bouillant à 230-240°. On obtient un sulfodérivé que l'on décompose par l'acide chlorhydrique à 180-200° en tubes scellés. Ce carbure bout à 230-232° C.

— Sur quelques dérivés du thiophène. Note de M. V. Thomas.

Le magnésium se dissout très facilement dans le thiophène iodé $C^{4}H^{3}SI$ (α) en présence de l'éther anhydre. L'organo-magnésien formé se comporte dans la plupart des réactions à la façon du phénylmagnésium. Avec les cétones grasses, il réagit normalement en donnant des alcools tertiaires qui se décomposent facilement, car ils tendent à se déshydrater avec formation de carbures éthyléniques, plus rapidement que les carbinols correspondants à noyaux benzéniques.

Avec les cétones aromatiques, il se produit une réaction semblable, il y a formatien d'alcools tertiaires peu stables qui se transforment en carbures éthyléniques. La benzophénone donne le diphénylcarbinol qui est stable.

— Sur la formation de l'aldéhyde acétique dans les fermentations alcooliques. Note de M. Trillat.

— Sur la production de la gomme chez les Moringa. Note de MM. Jadin et Volcy Boucher.

— Sur la phytérologie de la région orientale de la Kabylie du Djurdjura. Note de M. G. Lapie.

Ce sont les sommets de la montagne moyenne qui, dans la région du Djurjura, offrent à la végétation le maximum d'humidité et partout les grès atténuent le caractère xérophile de la végétation.

— Les leviers dans l'organisme. Note de M. A. Guillemin.

— Sur la découverte, dans la grotte du Portel, de peintures paléolithiques représentant l'homme et des animaux. Note de M. René Jeannel.

— Etudes anémométriques des hélices zooptères. Note de M. Paul Amans.

— Les éruptions pliocènes et pléistocènes de la Limagne. Note de M. Ph. Glangeaud.

La Limagne est la région du massif central où l'activité volcanique est la plus ancienne et où elle a persisté le plus longtemps, puisqu'elle existe encore sous forme de mofettes, de sources thermales et de verrues bitumineuses. C'est donc, à ce point de vue, une des contrées les plus intéressantes de l'Europe.

— Contribution à l'étude du rayonnement calorifique solaire. Note de MM. C. Féry et G. Millochau.

— M. D. K. Popoff adresse une : Démonstration du théorème dit la grande proposition de Fermat à savoir que $a^n + b^n = c^n$ est impossible si $n > 2$.

— M. Lapeyre adresse une note relative à la triple preuve en un Mémoire intitulé : *Décomposition en facteurs premiers des nombres jusqu'à dix millions.*

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 5 février 1908.

Nécrologie. — Le secrétaire annonce au comité la mort de M. Camille Schœn.

Chimiste à Heidenheim, puis à Prag-Smichow, ensuite à Mulhouse dans la maison de Wallach et aux fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse, enfin, attaché à l'établissement de Wesserling, Camille Schœn est entré à la Société industrielle en 1886. Peu de temps après, il était au comité de chimie où il a largement collaboré et les Bulletins portent plus de trente mémoires, notes et rapports sur des sujets variés, et dont il est l'auteur.

1. *Rouge de nitrosamine. Sa fixation sur le coton.* Pli cacheté n° 1678, du 23 novembre 1906. — M. Chayloff propose une simplification du procédé d'impression du rouge nitrosamine. Il prépare une couleur d'impression se composant de nitrosamine, d'huile de ricin, de térébenthine et d'une solution de β-naphtol dans les ricinates de soude et d'ammoniaque, le tout épaissi à la gomme Gatti. Après impression, on passe en acide carbonique et la copulation se produit sur le tissu. On évite ainsi le plaquage préalable en naphtol.

L'examen de ce pli est renvoyé à M. Camille Favre.

2 et 3. *Rouge de nitrosamine imprimé avec naphtolate de soude sur tissu teint en indigo, puis sur tissu blanc non préparé.* — Rapport sur les plis n°s 1664 et 1665, des 1er et 10 septembre 1906, de MM. Schweitzer et Ebersol. — M. Camille Favre conclut à l'insertion au Bulletin du pli n° 1664, concernant l'enlevage rouge de nitrosamine sur bleu indigo cuvé, et au dépôt du pli n° 1665 aux archives, qui a trait à l'impression du rouge de nitrosamine sur blanc, ce dernier procédé ayant fait l'objet d'un brevet de la Badische Anilin und Soda-Fabrik du 13 mai 1895.

4. *Rouge et rose d'alizarine vapeur sur tissu non préparé. Mémoire au concours. Devise : « Travail et persévérance ».* — Rapport Félix Binder et Camille Favre. — Les rapporteurs demandent que le mémoire soit récompensé d'une médaille d'honneur et en proposent l'impression, suivie de leur rapport.

5. *Manuel de drogues*, de M. P. Heermann. — L'auteur adresse à la Société industrielle la deuxième édition de son ouvrage qu'il a complété dans le sens indiqué dans le rapport que M. Bloch a présenté au comité lors de sa demande de prix. La première édition de ce manuel a valu à l'auteur une médaille de bronze de la Société industrielle.

6. *Etude sur l'aldéhyde orthovanillique.* — M. E. Nœlting présente les premiers résultats d'une étude sur l'aldéhyde orthovanillique (méta-methoxy-ortho-oxybenzoïque) que M. Francis Nœlting a entreprise sous sa direction au laboratoire de l'Ecole de chimie de Mulhouse.

Cette aldéhyde :

[Formule : noyau benzénique portant OH, CH^3O — et — $C\langle{}^{O}_{H}$] se forme à côté de la vanilline : [Formule : noyau benzénique portant $C\langle{}^{O}_{H}$, — OCH^3 et OH]

par l'action du chloroforme en présence d'alcali sur le gaïcol, ainsi que l'ont constaté depuis longtemps déjà MM. Tiemann et Koppe (*Berichte*, XIV, p. 2021).

Ces auteurs décrivent l'aldéhyde comme une huile jaune. M. Freyss a constaté qu'à l'état de pureté elle n'est pas liquide, mais se présente sous forme de beaux cristaux jaune clair fusibles à 45-46°. M. Francis Nœlting ayant été mis en possession, grâce à l'obligeance des Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse et de M. Freyss, d'une certaine quantité de ce produit jusqu'ici très rare, se propose de le soumettre à une étude approfondie.

Pour séparer l'aldéhyde ortho de la vanilline on distille à la vapeur d'eau, mais il importe de ne pas employer de la vapeur d'une température excédant 115-120°, autrement la vanilline passe en même temps que son isomère et le mélange de ces deux corps, l'un fusible à 80-81°, l'autre à 45-46°, reste liquide à la température ordinaire. C'est là le produit qu'avaient obtenu MM. Tiemann et Koppe.

L'aldéhyde ortho pure forme de longues aiguilles jaune clair qui fondent à 45-46° en donnant une huile jaune. L'aldéhyde salicylique :

[Formule : noyau benzénique portant — $C\langle{}^{O}_{H}$ et — OH]

par contre est blanche. On voit donc manifestement l'influence auxochromique du groupe méthoxyle — OCH^3. Celle-ci se fait d'ailleurs sentir dans tous les dérivés de l'aldéhyde qui, sans exception, montrent une couleur plus accentuée que les dérivés correspondants de l'aldéhyde salicylique.

Le sel de sodium :

$$C^6H^3\begin{cases}OCH^3\\ONa\\COH\end{cases}$$

se présente sous forme de cristaux jaunes très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool méthy-

lique. La combinaison bisulfitique est blanche et assez soluble dans l'eau.

Chauffée avec l'anhydride acétique et l'acétate de potassium anhydre, l'aldéhyde fournit une coumarine :

OCH^3 O

— CO

— CH

CH

cristallisant en belles aiguilles blanches du point de fusion 89°.

Avec les bases primaires, l'aldéhyde fournit aisément avec élimination d'eau des azométhines, colorées bien plus fortement que celles de l'aldéhyde salicylique.

Le dérivé de l'aniline :

$$C^6H^3(OCH^3)(OH)CH = Az - C^6H^5,$$

cristallise en aiguilles rouge orange du point de fusion de 84-85°.

Celui de la dichloraniline :

Cl

— AzH^2

Cl

est rouge vif et fond à 118-119°.

Celui de la paratoluidine est orangé, un peu plus jaunâtre que celui de l'aniline, tandis que celui de la paraphénétidine est rouge.

La phénylhydrazone :

$$C^6H^3(OCH^3)(OH)CH = Az - Az\begin{matrix} H \\ C^6H^5 \end{matrix}$$

est blanc jaunâtre. Son point de fusion est 130-131°.

L'aldazine :

$$C^6H^3(OCH^3)(OH)CH = Az - Az = CH(OH)(OCH^3)C^6H^3$$

cristallise en aiguilles jaune vif fondant à 198-199°.

En faisant réagir le sulfate de méthyle sur le sel de soude de l'aldéhyde on obtient l'aldéhyde ortho-meta-diméthoxybenzoïque :

— C : O . H

— OCH^3

OCH^3

fusible à 52-53°.

Celle-ci se présente sous forme d'aiguilles absolument blanches. — Les azométhines sont blanches également ainsi que la phénylhydrazone.

L'aldazine est d'un jaune sensiblement plus clair que celle de l'aldéhyde primitive. Tous les dérivés de l'aldéhyde di-méthoxylée sont donc beaucoup moins colorés que ceux de l'aldéhyde oxy-méthoxylée, ce qui fait bien ressortir que l'influence auxochromique du groupe hydroxyle est bien plus forte que celle du groupe méthoxyle.

En condensant les deux aldéhydes avec la diméthylaniline on obtient les deux leuco-bases :

— OCH^3 — OH

C — H P. F. 144

$Az(CH^3)^2$ $Az(CH^3)^2$

et

— OCH^3 — OCH^3

C — H P. F. 130

$Az(CH^3)^2$ $Az(CH^3)^2$

Oxydées par le chloranile, elles donnent des matières colorantes vertes, ne se distinguant que fort peu dans leur nuance du vert malachite. L'influence des groupes OH et OCH^3 est ici beaucoup moins prononcée que dans le cas des azométhines, des aldazines et des hydrazones.

L'auteur continue ses études et se propose de soumettre plus tard au comité un mémoire détaillé.

Séance du 4 mars 1908

1. *Dégommage simultané de 18 mordants métalliques*, par MM. Albert Scheurer et Victor Silbermann. — Les mordants imprimés pour l'étude que MM. Scheurer et Brylinski ont présentés à la Société industrielle en 1897, ont été soumis à un dégommage unique, qui convenait mieux pour certains mordants que pour d'autres. La présente étude a eu pour but de déterminer la nature du dégommage que réclamerait individuellement chacun de ces mordants pris à part. Les auteurs ont abandonné deux mordants qui se sont montrés sans intérêt, et n'ont poursuivi leurs études que sur les oxydes des métaux suivants :

Fe, Al, Cr, U, Y, Bi, Sn, Zr, Th, Ti, Gl, Ce, Cd, Zn, Cu, Ni, Co, Pb.

Si l'on envisage uniquement les mordants dont les prix et les propriétés permettent l'emploi, il reste : Al, Fe, Cr, Sn, Zn, Ni, Co.

Le plomb et le cuivre ne figurent pas dans cette liste. Le premier parce qu'il noircit sous l'influence des émanations sulfhydriques, le second, parce qu'il ne s'imprime pas au rouleau. Ces mordants appartiennent à deux séries différentes : Al, Fe, Sn, que l'on peut dégommer en silicate de soude, et Cr, Ni, Co, Zn, qui demandent un dégommage en carbonate de soude ou soude caustique.

Le traitement unique qui, en moyenne, donne pour les 18 mordants le meilleur résultat, consiste en un fixage en gaz ammoniac, suivi d'un dégommage en silicate de soude.

2. *Mordants doubles obtenus par la superposition, deux à deux, de 18 mordants métalliques*, par MM. Albert Scheurer et Victor Silbermann. — Cet essai porte sur les oxydes des métaux suivants :

Fe, Al, Cr, U, Y, Bi, Sn, Zr, Th, Ti, Gl, Ce, Cd, Zn, Cu, Ni, Co, Pb.

Résultat : Les mordants doubles expérimentés sont, en général, d'un très médiocre intérêt pour la teinture des couleurs à mordants ; pour les autres colorants, les seuls mordants réellement intéressants que ce travail ait mis au jour, ont été signalés par M. Prud'homme et sont : AlNi et AlCo.

Le Comité vote l'impression de cet intéressant travail.

3. *Hydrosulfites. Nomenclature des différents hydrosulfites du commerce*, par M. Henri Schmid. — Les noms de fantaisie que les chimistes, s'occupant de la fabrication de l'indienne ont eu le tort d'accepter, jettent sur cette classe de corps une équivoque que, sur la demande du Comité de chimie, M. Henri Schmid a bien voulu dissiper en publiant dans les procès-verbaux du Comité leur nomenclature avec la définition spécifique de chacun d'eux.

NOMENCLATURE DES HYDROSULFITES STABLES

Comme il existe aujourd'hui différentes marques d'hydrosulfites stables et que ces derniers, selon la marque et la provenance, portent différentes désignations commerciales, il peut être utile au chimiste d'impression de disposer d'un tableau qui lui indique brièvement et nettement le nom, la composition et l'emploi de ces différents produits.

TABLEAU DES HYDROSULFITES STABLES

Désignation	Provenance	Composition	Emploi
1. Rongalite C . . . . 2. Hydrosulfite NF concentré . . 3. Hyraldite C extra	B. A. S. F. Hœchst Cassella	Sulfoxylate de soude-formaldéhyde $NaHSO^2 + CH^2O + 2H^2O$.	Enlevage sur coton
4. Rongalite CW . . . . 5. Hydrosulfite NFW concentré . 6. Hyraldite CW extra	B. A. S. F. Hœchst Cassella	Le même produit que 1, 2, 3, mais additionné d'oxyde de zinc.	Enlevage sur laine
7. Rongalite C simple . . . . . 8. Hydrosulfite NF. . . . . . 9. Hyraldite A	B. A. S. F. Hœchst Cassella	Composé double de sulfoxylate de soude formaldéhyde et de bisulfite de soude-formaldéhyde : $(NaHSO^2 + CH^2O + 2H^2O) + (NaHSO^2 + CH^2O + H^2O)$. Moitié plus faible que 1, 2 et 3.	Enlevage sur coton
10. Rongalite CW simple . . . . 11. Hydrosulfite NFW . . . . . 12. Hyraldite W	B. A. S. F. Hœchst Cassella	Le même produit que 7, 8 et 9, mais additionné d'oxyde de zinc. Moitié plus faible que 4, 5 et 6.	Enlevage sur laine
13. Rongalite spécial . . . . . 14. Hydrosulfite NF concentré spéc. 15. Hyraldite spécial	B. A. S. F. Hœchst Cassella	Sont les marques 1, 2 et 3, additionnées d'un agent catalytique, tel que l'écarlate d'induline.	Enlevage sur coton
16. Décroline . . . . 17. Hydrosulfite AZ. . . . . . 18. Hyraldite Z	B. A. S. F. Hœchst Cassella	Sulfoxylate basique de zinc-formaldhyde, insoluble à l'eau, soluble dans les acides, tels que acide acétique : $(ZnOH)HSO^2 + CH^2O$.	Pour démonter les couleurs
19. Hydrosulfite concentré B A.S.F. poudre	B. A. S. F.	Hydrosulfite de soude exempt d'eau.	Pour monter des cuves d'indigo, d'indanthrène etc., et pour blanchir diverses matières première et produits de provenance végétale et animale.

4. *Rouge de nitrosamine. Sa fixation sur le coton*. Pli cacheté n° 1678, du 23 novembre 1906, de M. Chayloff. — Rapport de M. Camille Favre. — Le rapporteur constate que le procédé a fait l'objet

d'un brevet antérieur de la Badische, en date du 13 mai 1895, sous le n° 81791 ; en conséquence, le rapporteur propose le dépôt du pli aux archives. — Adopté.

5. *Conversions par impression de phénylhydrazine sur des dérivés diazotés de la paramidobenzaldéhyde copulés avec des acides naphtolsulfoniques.* Pli cacheté n° 954, du 1er mars 1897, de M. Jules Brandt. — Rapport de M. René Federmann. — Le rapporteur constate dans son rapport que le procédé en question a été breveté par la maison Geigy D. R. P. 85233, qui le recommande principalement sur laine et sur soie. Le coton n'étant pas mentionné, la priorité de son application sur cette fibre semble appartenir à M. Brandt. M. Federmann propose, en conséquence, l'impression du pli de M. Brandt, suivie de son rapport. — Adopté.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE ROUEN

Séance du 13 *mars* 1908.

Lecture est donnée :

1° D'un pli cacheté de M. P. Dosne, concernant un procédé pour le mercerisage au foulard de tissus préalablement plaqués à l'envers avec un épaississant ;

2° D'un pli cacheté de M. A. Dubosc, sur l'extraction des matières colorantes et des glucosides dans les bois de teinture par l'éther et l'éther d'Hoffmann ;

3° D'un autre pli de M. A. Dubosc sur un dissolvant de la cellulose sodique ou alcali-cellulose ;

4° D'un pli de M. de Perceval sur la fabrication de granules alimentaires au moyen des drèches et résidus des distilleries d'alcool de grains.

Le Comité demande la publication de ces plis au Bulletin.

M. Labarre lit une notice sur le nouveau buisson Hella ; en même temps il présente un spécimen récent de cet appareil.

M. Piequet, comme suite à sa communication sur un accident de blanchiment, présente un échantillon de tissu confectionné avec du coton altéré, ayant conservé l'apparence d'une solidité normale ; un autre échantillon du même tissu ayant subi un simple savonnage, cède à la moindre traction ; l'oxycellulose, par ce dernier traitement, s'est, en effet, dissoute, laissant le tissu désagrégé.

M. Piequet présente ensuite un curieux échantillon de tissu teint en Indo-Chine et ayant une face plus foncée ; la teinture est faite à l'aide du ku-naô ; une face a été ensuite brossée avec une autre couleur.

M. Michel attire l'attention de ses collègues de la teinture et de l'impression sur un accident fréquent en teinture et provenant de l'emploi fait au tissage de parement contenant des graisses, paraffines ou vaselines. Ces produits, que le blanchiment ne peut éliminer complètement, forme réserve à la teinture. Notre collègue dit qu'il a constaté maintes fois des accidents de ce genre à la teinture en indigo. Il est d'avis de recueillir les observations de ses collègues à ce sujet et d'en faire une note qui pourrait être adressée à MM. les tisseurs de notre région.

NÉCROLOGIE

Théodore Coupier

Voici dans quels termes le secrétaire de la *Société industrielle de Mulhouse* a annoncé la mort d'un des créateurs des matières colorantes artificielles.

Le 29 février dernier s'éteignit à Amboise, à l'âge de 88 ans, Théodore Coupier, chimiste, qui en son temps, a exercé la plus heureuse influence sur les méthodes de fabrication des matières colorantes artificielles, fabrication qui a acquis, depuis, une si grande extension. Dès le début de la période si féconde en découvertes, qui commence vers 1860, Coupier un des premiers signala la nécessité d'employer des matières premières pures pour la fabrication des matières colorantes. Le premier il livra au commerce de la benzine cristallisable, de l'aniline et du toluène purs.

Le problème résolu par lui, de la préparation industrielle des hydrocarbures du goudron de houille, parut si difficile, que l'on accueillit avec quelque incrédulité les résultats annoncés par Coupier.

Par sa découverte du « rouge de toluène » il a mis sur la voie qui servit à démontrer plus tard l'existence d'un grand nombre de fuchsines. Il est l'auteur du procédé de préparation de ces matières colorantes, seul employé aujourd'hui, dans lequel l'acide arsénique, d'un maniement si dangereux pour la santé des ouvriers, est remplaeé par la nitrobenzine.

En appliquant ce procédé d'oxydation à l'aniline pure, fabriquée par lui, il découvrit une induline, qui longtemps servit en impression sous le nom de « gris Coupier ». Un dérivé sulfuré qu'il mit dans le commerce sous le nom de bleu Coupier eut un emploi bien plus considérable pour la teinture des draps en bleu foncé. Il a créé ainsi le premier remplaçant du carmin d'indigo.

La fabrication de ce produit, qu'il installa dans sa petite usine du Tremblay, près de Creil, lui permit de refaire sa fortune fortement entamée par la création de ces fabrications et par un procès qu'il dut soutenir contre son ancien associé commercial.

Dans cet effort considérable et fructueux, il fut vaillamment secondé par Mme Coupier, femme qui, aux grandes qualités de cœur de l'épouse et de la mère, alliait la clarté d'esprit, la constance et l'énergie si utiles au succès dans les affaires.

Coupier a été un des rares chimistes qui avec le talent de découvrir possèdent aussi le don de la réalisation industrielle et commerciale. La réunion de ces qualités lui assurent dans l'histoire des progrès de la science et dans celle des fabrications des matières colorantes, un rôle des plus remarquables.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

CINQUANTE-DEUXIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXII[e] — I[re] PARTIE

Livraison 798 JUIN Année 1908

DÉTERMINATION DU MOUILLAGE DES VINS

Par M. A. Hubert.

Docteur ès-sciences

Directeur du laboratoire œnologique et agricole de Béziers.

On appelle mouillage l'opération qui consiste à ajouter de l'eau au vin en vue d'en augmenter « économiquement » le volume !

C'est la fraude la plns fréquente, les autres ayant généralement pour but de masquer celle-ci ou de remédier à ses mauvais effets sur la tenue du vin.

Le mouillage a pour effet de réduire dans une même proportion tous les éléments constitutifs du vin, et quand on songe aux compositions diverses produites par la nature qui fait fi des règles, on se demande comment on a pu parler et comment des chimistes parlent encore « d'un procédé pour déceler le mouillage ».

Il ne peut y avoir de procédé, ni de méthode ; tout au plus certaines observations peuvent-elles mettre le chimiste sur la voie lorsque la dilution est par trop forte ; à moins toutefois, ce qui est l'exception, d'avoir des indications précises sur l'origine du vin et de pouvoir le comparer avec des produits de la même région, de la même année, du même cépage.

Une des principales remarques qui ont été faites est due à l'éminent chimiste, M. Armand Gauthier ; on a voulu, contre l'avis même de ce savant, la décorer du nom de *règle acide-alcool*, comme s'il pouvait y avoir une règle en pareille matière.

M. Gauthier a le premier observé que, plus la nature produit des vins à faible titre alcoolique, plus elle les fait acides. Sans nous préoccuper du phénomène physiologique qui entre ici en jeu, nous ne retiendrons que le fait brutal.

Lors donc qu'un vin sera *naturellement* peu alcoolique, son acidité sera élevée ; si c'est par *addition d'eau*, l'acidité diminuera au contraire en même temps que ses autres constituants.

Nous voyons tout de suite les conclusions que M. Gauthier a pu tirer de sa remarque. Puisque, dans les vins naturels, l'acidité est inversement proportionnelle à l'alcool, la somme des deux sera toujours la même.

Il n'en est pas tout à fait ainsi ; la nature possède plus d'indépendance et n'agit pas d'après des règles absolument immuables ; cependant M. Gauthier a pu dire qu'en totalisant le titre alcoolique d'un vin (évalué en centimètres cubes d'alcool à 100° par cent centimètres cubes de vin) et son acidité (évaluée en grammes d'acide sulfurique par litre de vin) on obtient un nombre *généralement* supérieur à 13.

Nous disons « généralement », car M. Gauthier, auquel nous devons cette curieuse observation, a lui-même dit et répété que des vins naturels peuvent parfois n'avoir que 12 de somme acide-alcool et même moins encore.

Ces exceptions se rencontrent presque exclusivement dans certains petits vins provenant des basses plaines du Midi de la France, cultivées en cépage Aramon.

Ce cépage donne des rendements extraordinaires lorsque le soleil du midi permet à la plante d'utiliser tous les éléments que l'on met à sa disposition par une fumure intensive répartie sur un grand cube de terre (les souches sont plantées à 2 mètres environ les unes des autres) et par un arrosage exécuté à propos. La taille à long bois vient encore faciliter ces productions énormes qui peuvent atteindre parfois, et même dépasser 400 hectolitres à l'hectare.

On comprend facilement que les vins obtenus dans ces conditions possèdent bien des caractères des vins mouillés et qu'ils mettent souvent les chimistes dans l'embarras.

Nous savons bien que le mouillage abaisse parfois l'acidité dans des proportions telles que le

chimiste pourrait trouver encore dans la faiblesse extrême de la somme acide-alcool une utile indication ; quand on prend du galon on n'en saurait trop prendre et MM. les mouilleurs se permettent quelquefois d'avoir la main si lourde que l'excuse, « Petit aramon de plaine », ne suffirait pas à les sauver.

Malheureusement, ils connaissent de longue date le moyen de dérouter les recherches au moyen d'une forte addition d'acide tartrique (ou même sulfurique) qui suffit à relever la somme acide-alcool et à l'amener à un chiffre vraisemblable tout au moins pour un *petit aramon de plaine.*

On objectera peut-être qu'une dose anormale d'acide tartrique libre permettra de déceler la fraude ; mais, là encore, nous jouons de malheur. Les *petits aramons de plaine* authentiques ont précisément pour caractéristique une dose extrême d'acide tartrique libre qui peut atteindre et même dépasser 1,5 gr. par litre pour ceux vinifiés en rouge et 2 grammes pour ceux vinifiés en blanc, c'est-à-dire fermentés en l'absence de la grappe.

Aramons de plaine

	Vin rouge	Vin de 24 heures		Vin rouge	Vin de 24 heures
Alcool	6°,3	6°,7	Sucres réducteurs	< 1,00	< 1,00
Extrait à 100°	16,20	14,50	Potasse (en K^2O)	0,93	0,99
Cendres totales	2,04	1,90	Tartre (méthode Rebouls) .	3,33	3,79
Cendres solubles	1,68	—	Acide tartrique libre . . .	1,30	1,72
Alcalinité des cendres solubles en CO^3K^2	0,96	—	Acidité totale (en SO^4H^2) .	5,30	4,36
Sulfates	< 1,00	< 1,00	» volatile	0,75	< 1,00

Enfin une somme acide alcool peut être une indication également sujette à caution lorsqu'il s'agit d'un vin avarié.

Un vin sain possède une acidité volatile généralement inférieure à 0,5 gr. par litre (évaluée en acide sulfurique).

Il est certain que si un vin dont un mouillage a abaissé la somme acide-alcool au-dessous de la normale vient à se piquer, l'acide acétique formé augmentera l'acidité totale et que la somme acide-alcool redeviendra normale.

L'acescence n'est pas la seule maladie dans laquelle il y ait production d'acidité volatile, en majeure partie composée d'acide acétique. Dans la plupart des autres, il s'en forme peu ou pas.

Si le vin ne se pique pas, le fraudeur a bientôt fait de le couper après addition d'eau avec un vin piqué acheté bon marché.

On peut jusqu'à un certain point tenir compte de la chose en retranchant de l'acidité totale l'acidité volatile, en accordant toutefois une tolérance de 1 gramme par litre pour cette dernière, puisque tous les vins en renferment un peu et que l'on peut admettre que jusqu'à ce chiffre un vin n'est pas piqué. Une pareille dose peut en effet se produire pendant la fermentation, surtout dans les pays chauds, sans que le vin soit malade. Mais cette correction laisse encore de la marge au fraudeur.

Supposons en effet un vin sain de 9° et 4 grammes d'acidité totale, soit 13 de somme acide-alcool ; mouillons-le de 25 %. Il ne fera plus que 10,4 de somme acide-alcool.

Le même vin, mais piqué et renfermant 6 grammes d'acidité, dont 4 de fixe et 2 de volatile, est additionné de 25 % d'eau. Il fera 12 de somme acide-alcool, mais aura encore 1,60 d'acidité volatile ; il y aura donc lieu d'en déduire 0,60. Il restera 11,4, soit, pour un mouillage identique, un gain de 1 sur la somme acide-alcool.

Disons tout de suite qu'il sera facile de remédier à cela en ne tenant compte que de l'acidité fixe et en posant alors, qu'à part de rares exceptions (celle des petits aramons de plaine) la somme acide (fixe)-alcool ne descend presque jamais au-dessous de 12.

Il va sans dire que si l'on peut prouver l'addition d'un acide quelconque, organique (tartrique ou citrique par exemple), ou minéral (sulfurique, phosphorique, nitrique ou chlorhydrique) et *en apprécier la quantité introduite*, il faudra déduire l'équivalent de cette quantité de l'acidité qui servira au calcul de la somme acide-alcool.

Dans les vins plâtrés, également, il y a lieu de faire subir une correction à l'acidité, correction correspondante à la dose des sulfates introduits. M. Gauthier, que nous avons déjà cité, évalue l'augmentation due au plâtrage à 2 décigrammes par gramme de sulfate de potasse supérieure à 0,5 gr.-dose moyenne des vins non plâtrés.

Si nous tendons à éliminer les facteurs qui interviennent pour accroître d'une manière factice la somme acide-alcool, nous devons aussi tenir compte de ceux qui, en l'abaissant, pourraient faire soupçonner une fraude qui n'existe pas.

Certaines maladies, telles que la tourne ou pousse, amènent une destruction partielle et parfois totale de l'acide tartrique libre ou combiné, rarement compensée par un gain correspondant

en acides volatils. Le détenteur d'un tel vin, dont la somme acide-alcool sera au-dessous de la normale, possèdera un produit non marchand, c'est entendu, mais il ne sera pas un fraudeur.

Lors donc que l'on verra un vin pauvre en tartre et que sa composition prouvera qu'il s'agit bien d'un déficit dû à une décomposition par les bactéries (on en aura notamment la preuve dans l'alcalinité des cendres totales et solubles élevée) on s'abstiendra d'incriminer la faiblesse de la somme acide-alcool.

Nous voyons que cette faiblesse est un indice intéressant pour la détermination du mouillage ; il faut toutefois en user avec beaucoup de circonspection et il est indispensable de s'entourer d'autres preuves si l'on veut pouvoir suspecter un vin. Une somme acide-alcool anormale est une indication pour le chimiste qu'elle peut mettre sur la voie, mais pas plus.

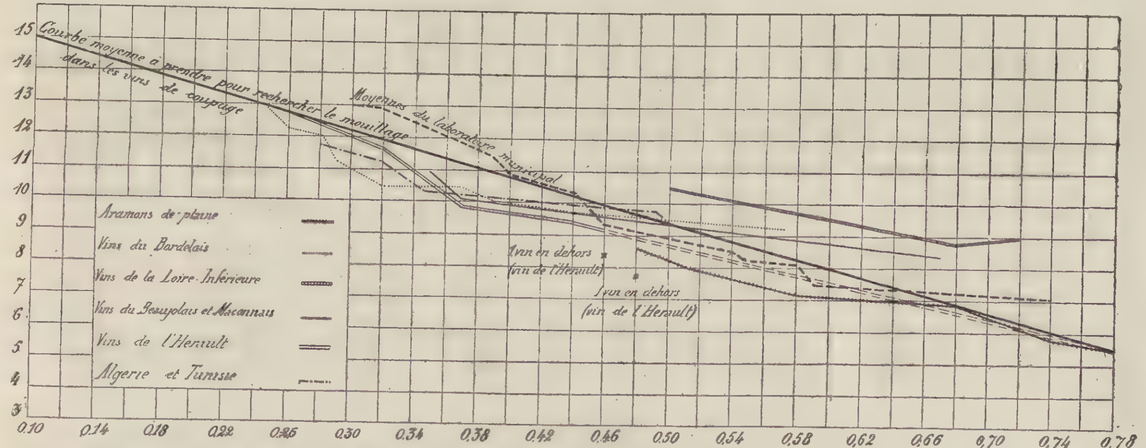
M. Halphen s'est aussi occupé de cette question de mouillage ; il a remarqué que le rapport acide-alcool augmentait d'autant plus que le titre alcoolique était plus faible. Un vin alcoolique et par conséquent à rapport faible étant additionné d'eau, le rapport restera peu élevé et sera inférieur à ce qu'il eût été dans un vin *naturellement* pauvre en alcool.

Il est vrai qu'il est facile au fraudeur d'élever le rapport par une acidification proportionnelle.

Enfin dans la majeure partie des cas ce rapport acide-alcool est assez voisin d'un nombre moyen pour un titre alcoolique déterminé pour que, dans l'esprit de l'auteur, on puisse retrouver d'une façon suffisamment exacte le degré que faisait le vin avant l'addition d'eau.

Afin d'éviter des causes d'erreurs dues à l'acidité volatile, M. Halphen calcule ses rapports acide-alcool d'après l'acidité fixe augmentée de 0,7 correspondant à l'acidité volatile des vins sains. Il eût été préférable, comme nous l'avons déjà dit à propos de la somme acide-alcool, de ne tenir compte que de l'acidité fixe.

M. Halphen a établi ces rapports d'après 6.000 analyses de vins les plus divers qu'il a répartis en plusieurs groupes, suivant leur origine, afin de tenir compte dans la mesure du possible des modifications que le cépage, le sol, la culture, le procédé de vinification pouvaient apporter. Les courbes ci-dessous faciliteront les recherches.



Il conviendra de s'abstenir de calculer le rapport acide-alcool et surtout d'utiliser cette indication lorsqu'on aura affaire à un vin malade dont l'acidité fixe aura été de ce fait partiellement détruite. Du reste, toutes les remarques que nous avons faites à propos de la somme acide-alcool pourraient être répétées ici.

Enfin il faut signaler dans les courbes ci-dessus que M. Halphen lui aussi reconnaît des exceptions ; ses observations non plus ne doivent pas être qualifiées du mot « règle » que l'on a trop de tendance à employer.

M. Blarez, résumant les observations de MM. Gauthier et Halphen, en a éliminé certaines causes d'erreur et les a mieux codifiées. Il a été, comme nous, frappé de l'illogisme qu'il y avait à faire figurer l'acidité volatile, même ramenée à un chiffre fixe dans le calcul de la somme et du rapport acide-alcool.

Comme nous le disions à propos de la somme acide-alcool, M. Blarez conseille de déduire de l'acidité fixe qui doit servir aux deux calculs l'acidité résultant du plâtrage, des acides ajoutés (lorsqu'on le peut) ; mais où nous ne sommes plus d'accord avec lui, c'est lorsqu'il parle de retrancher même l'acide tartrique libre existant *naturellement* dans le vin.

Et de quel droit ? Pourquoi ne pas déduire pendant qu'on y est l'acidité due au tartrate acide de potasse, aux acides malique, lactique, succinique, etc., etc. ? Il paraît tout naturel de tenir compte de ce qui a été ajouté directement (acidification par les acides organiques ou minéraux) ou indirectement (par le plâtrage) ; tout aussi logique d'enlever de l'acidité totale, celle qui pro-

vient de l'acétification de l'alcool, à condition de rendre à celui-ci ce qui lui a été enlevé, soit deux dixièmes de degré par gramme d'acidité volatile; mais pourquoi toucher à l'acidité *naturelle* du vin, fût-elle en partie due à de l'acide tartrique libre?

Lorsque MM. Gauthier et Halphen ont fait les importantes remarques qui nous occupent en ce moment, ils n'ont pas tenu compte de la présence ou de l'absence d'acide tartrique libre naturel, et pour cause. De quel droit alors, M. Blarez viendrait-il maintenant déclarer que certains acides doivent être déduits de l'acidité fixe? Ce serait fausser les déductions faites par MM. Gauthier et Halphen.

Ces réserves faites, louons M. Blarez d'avoir établi ses tableaux de minima pour les sommes acide-alcool, de maxima pour les rapports acide-alcool, en conservant les trois classes principales de vins, signalées par M. Halphen.

Nous les reproduisons ci-dessous :

A. — Première Catégorie

Vins rouges des côtes de la Gironde, des côtes de la Dordogne, du Lot-et-Garonne, du Tarn-et-Garonne, du Roussillon ; vins espagnols, vins algériens.

Titre alcoolique	Acidité fixe minima	Somme minima acidité fixe : alcool	Rapport maximum alcool : acidité fixe	Titre alcoolique	Acidité fixe minima	Somme minima acidité fixe : alcool	Rapport maximum alcool : acidité fixe
Degrés	Grammes	Grammes	Grammes	Degrés	Grammes	Grammes	Grammes
14,0	2,50	16,50	5,60	10,5	3,25	13,75	3,20
13,0	2,60	15,60	5,00	10,0	3,50	13,50	2,86
12,5	2,70	15,20	4,60	9,5	3,75	13,25	2,53
12,0	2,80	14,80	4,30	9,0	4,00	13,00	2,25
11,5	2,90	14,40	3,90	8,5	4,25	12,75	2,00
11,0	3,00	14,00	3,66	8,0	4,50	12,50	1,77

B. — Deuxième Catégorie

Vins rouges des plaines de la Gironde (ou de palus), vins rouges des autres régions vinicoles ; vins blancs de la Gironde et des autres régions.

Titre alcoolique	Acidité fixe minima	Somme minima acidité fixe : alcool	Rapport maximum alcool : acidité fixe	Titre alcoolique	Acidité fixe minima	Somme minima acidité fixe : alcool	Rapport maximum alcool : acidité fixe
Degrés	Grammes	Grammes	Grammes	Degrés	Grammes	Grammes	Grammes
10,5	3,10	13,60	3,38	7,5	4,30	11,80	1,74
10,0	3,20	13,20	3.12	7,0	4,70	11,70	1,49
9,5	3,40	12,90	2,79	6,5	5,00	11,50	1,30
9,0	3,60	12,60	2,50	6,0	5,30	11,30	1,14
8,5	3,80	12,30	2,23	5,5	5,55	11,05	0,99
8,0	4,00	12,00	2,00	5,0	5,80	10,80	0,86

C. — Troisième Catégorie

Vins d'Aramon de plaines ou provenant de cépages à très grand rendement ; vins rouges ou vins blancs provenant des mêmes cépages ; vins provenant de vendanges effectuées par des temps très pluvieux, avec des raisins cependant arrivés à complète maturité.

Titre alcoolique	Acidité fixe minima	Somme minima acidité fixe : alcool	Rapport maximum alcool : acidité fixe	Titre alcoolique	Acidité fixe minima	Somme minima acidité fixe : alcool	Rapport maximum alcool : acidité fixe
Degrés	Grammes	Grammes	Grammes	Degrés	Grammes	Grammes	Grammes
8.5	3,00	11,50	2,83	6,5	4.25	10,75	1,52
8,0	3,00	11,00	2,66	6,0	4,50	10,50	1,33
7,5	3,50	11,00	2,14	5,5	4,75	10,25	1,15
7,0	4,00	11,00	1,75	5,0	5,00	10,00	1,00

Voici quelques exemples montrant les applications de ce tableau :

1° Vin de Médoc (A) : Alcool 11°5. Acidité fixe 3 grammes : *Vin non mouillé* ;

2° Vin de Médoc (A) ; Alcool 9°. Acidité fixe 3,10 gr. La somme acidité fixe + alcool serait de 12,10, au lieu de 13, qu'elle devrait être pour un vin de 9°. Donc : *Vin mouillé*. Le rapport

alcool-acidité fixe est 2,9, trop élevé et applicable à un vin de 10°. D'où mouillage pouvant être évalué à :

$$\frac{10-9}{10} \times 100 = 10\ \%.$$

En divisant l'alcool par l'extrait à 100°, tous deux étant évalués *en poids*, on obtient un quotient qui se trouve d'autant plus faible que le vin est moins riche en alcool. Si, pour un vin d'un titre alcoolique supérieur à 12°, il peut atteindre et parfois même dépasser 5 pour les vins rouges et 7 pour les blancs, il tend à s'éloigner de ces limites au fur et à mesure que le titre alcoolique s'abaisse. Il est voisin de 3,5 pour les vins rouges de 8° et de 5 pour les blancs.

Au contraire, lorsqu'on mouille un vin alcoolique, le rapport extrait-alcool reste élevé. Nous trouverons donc dans sa détermination une indication qui gagnera encore en importance lorsqu'elle sera accompagnée d'une somme et d'un rapport acide-alcool faibles.

Cependant ici encore il n'y a rien d'absolu et on ne saurait trop le répéter, tant est grande la tendance de certains chimistes à vouloir codifier toutes ces observations. Nous l'avons vu notamment en 1906, où, par suite de la sécheresse, les plus petits vins ont eu un rapport alcool-extrait si élevé que certains experts se sont cru autorisés à prétendre que 75 % des vins de l'Aude et de l'Hérault étaient vinés.

Parmi les exceptions également, doivent être placés les vins atteints de certaines maladies comme la tourne qui voient leur extrait partiellement détruit.

Nous avons omis de dire qu'en parlant de l'extrait à 100°, nous avons voulu entendre l'extrait *réel*, c'est-à-dire diminué de la *totalité* des matières réductrices et des sulfates (ceci contrairement à l'usage qui veut que l'on accorde un gramme pour les unes et les autres) et éventuellement de tous les produits dont l'addition a pu être prouvée.

C'est également dans le même groupe d'indications que l'on peut placer celle qui nous est donnée par le rapport des cendres à l'extrait.

Le poids de celles-là est *généralement* compris entre le 1/8 et le 1/10 du poids de celui-ci. Nous disons « généralement », car il y a des vins dont les cendres dépassent un peu l'une ou l'autre limite ; il n'y a là rien d'absolu non plus.

Certaines manipulations licites peuvent aussi modifier cette donnée ; le plâtrage et le phosphatage augmentent considérablement le poids des cendres, du sulfate de potasse ou du phosphate acide de potasse formés.

Il faut également tenir compte que les vins blancs ont, toutes proportions gardées, moins de cendres que les rouges et que leur poids descend assez souvent jusqu'au 1/12 de celui de l'extrait.

Cette réserve faite, on peut dire que dans les vins mouillés, le poids des cendres tend à la limite inférieure alors que c'est le contraire qui se passe dans les vins *naturellement* faibles en alcool. Cela se comprend aisément, puisque le tartre, par exemple, plus soluble dans un vin peu alcoolique, donne à la calcination du carbonate de potasse qui augmente le poids des cendres. Nous étudierons plus loin ce facteur si important dans la détermination du mouillage : contentons-nous pour le moment d'en mentionner les conséquences.

C'est le poids des cendres solubles qui se trouve accru du fait du tartre, mais il y a également d'autres sels qui se dissolvent en plus grande quantité dans les vins pauvres en alcool en donnant des cendres insolubles dont le poids se trouve ainsi également accru.

Dans le mouillage, il y a une dilution des cendres dont la pénurie ressortira d'autant plus que ces cendres sont déjà relativement peu abondantes dans un vin riche en alcool.

On ne tient souvent pas assez compte de ce facteur « cendres » dans la détermination du mouillage. Isolé, il ne dit pas grand chose, mais ajouté aux autres, il donne plus de certitude au chimiste chargé de déceler la fraude.

Nous venons de voir qu'un des éléments qui influent le plus sur le poids des cendres, c'est le tartre ; un des constituants les plus importants des vins.

Le moût représente en quelque sorte une solution aqueuse saturée de bitartrate de potasse qui se dépose peu à peu pendant la fermentation au fur et à mesure que le vin se charge en alcool par suite de l'insolubilité relative de ce sel dans un mélange d'eau et d'alcool. Moins donc le vin sera alcoolique, plus il renfermera de tartre. Au contraire, plus un vin sera additionné d'eau, moins il contiendra de tartre, et cette teneur sera d'autant plus faible que le vin, avant mouillage, aura été plus alcoolique.

Si donc, dans un vin peu alcoolique, on trouve une dose de tartre particulièrement faible, on pourra voir dans ce fait un indice de mouillage, sans que cet indice constitue lui non plus une preuve irréfutable.

La dose de tartre pour un vin normal et non plâtré varie avec les régions, avec l'âge du vin.

Elle est généralement comprise entre 3 et 4 grammes par litre pour un vin de l'année de 8° à 9°. Au-dessus de ce titre la dose va en décroissant et pour une même teneur alcoolique elle décroît à mesure que l'on s'avance vers le Nord, c'est-à-dire que la température basse vient réduire la solubilité du tartre.

Nous avons sous les yeux des analyses de vins allemands qui ne contiennent qu'un à deux grammes de tartre et quelques-uns qui descendent même au-dessous d'un gramme.

C'est également aux froids de l'hiver que les vins vieux doivent d'être moins riches en tartre.

Nous parlons ici de la dose que contiennent les vins non plâtrés, non phosphatés à la vendange, les deux manipulations amenant des transformations chimiques dans la composition du bitartrate de potasse.

Un autre facteur intervient également pour modifier la dose de tartre d'un vin, c'est la maladie. Certaines bactéries comme celles de la tourne ou pousse décomposent rapidement les combinaisons tartriques du vin. Il est vrai que l'on peut souvent en reconstituer approximativement la dose préexistante en déterminant l'alcalinité des cendres solubles [1]. Mais si ce calcul donne d'utiles indications pour des vins devenus malades en bouteille ou dans des fûts ne contenant pas d'autre tartre que celui en solution dans le vin ; par contre, lorsque les parois des récipients sont tapissées d'une couche de tartre, lorsque leurs fonds sont recouverts de lie, les bactéries attaquent également les combinaisons tartriques qui les constituent et les transforment comme celles du vin lui-même en acétates, lactates, tartronates, propionates, etc.

Toutes les combinaisons potassiques de ces acides organiques ont une solubilité très grande, bien plus grande que celle de l'acide tartrique (bitartrate de potasse) ; elles viennent donc enrichir le vin en sels de potasse qui, à la calcination, donneront du carbonate de potasse que nous compterions comme tartre si nous voulions en évaluer la quantité d'après l'alcalinité des cendres solubles. On retrouverait ainsi des doses de bitartrate de potasse plus élevées que celles que le vin a jamais pu contenir.

Une alcalinité soluble très faible représentant une dose de tartre insuffisante pour le titre alcoolique du vin et son âge sera donc une indication de mouillage, si ce vin possède une dose de sulfates et de phosphates normale. Il ne faut toutefois pas être absolu et ne pas appliquer toujours avec rigueur cette observation qui comporte de nombreuses exceptions. Nous n'en voulons pour preuve que l'analyse ci-dessous dans laquelle rien ne vient expliquer la faiblesse de l'alcalinité soluble et qui est cependant un vin *vieux* absolument naturel du Midi de la France :

Alcool	10°,8	Tartre (*méthode Reboul*)	3,17
Extrait total à 100°	19,80	Sulfates (en SO^4K^2)	< 1,00
Cendres	1,97	Acide phosphorique (en P^2O^5) [2]	0,10
Alcalinité soluble (*en tartre*)	0,94	Chaux (en CaO)	< 0,10
Acidité totale	4,50		

Nous avons dit plus haut que le plâtrage et le phosphatage de la vendange entraînent la décomposition du tartre et empêchent de tirer des conclusions nettes de son dosage. On peut toutefois avoir une indication en déduisant de la potasse totale celle correspondant à une teneur normale de sulfate (soit 0,5 gr. de sulfate neutre de potasse) ou d'acide phosphorique (soit 0,5 gr. de phosphate acide de potasse). La différence calculée en tartre doit représenter une teneur en bitartrate de potasse correspondant au titre alcoolique du vin, et à son âge.

Mais, nous ne saurions trop le répéter, il convient d'agir avec beaucoup de prudence, car tant de facteurs peuvent faire varier la teneur du vin en tartre ou en alcalinité qu'il ne faut tirer de ces dosages qu'un argument de quelque valeur ; mais non une preuve absolue.

Nous ne pouvons, dans cette étude sur le mouillage, passer sous silence l'indication d'addition d'eau que l'on a voulu voir dans la présence de nitrates dans le vin. Depuis longtemps le procès de cette réaction a été jugé ; cependant certains chimistes tentent parfois de lui donner un regain d'actualité, ce qui oblige à revenir sur les preuves qui ont été fournies de sa non valeur.

On avait prétendu que les vins ne renfermaient point de nitrates, alors que la plupart des eaux en contenaient. Si donc on retrouvait des nitrates dans le vin on pouvait être certain du mouillage.

Or, l'absence de nitrates n'indique pas forcément qu'il n'y a pas eu dilution, puisque la fermentation alcoolique, les fermentations bactériennes, peuvent en amener la destruction ; des traces de nitrates peuvent même être détruites, sans qu'il y ait fermentation, par réaction sur certains composés oxydables du vin.

Enfin toutes les eaux ne contiennent pas forcément des nitrates.

De même que l'absence de nitrates n'est pas une preuve de non mouillage, leur présence n'en est pas une d'addition d'eau.

Les nitrates peuvent être introduits accidentellement par les pluies (raisins mouillés), par le rinçage des tonneaux, des pompes, etc., mal égouttés.

Certains auteurs (Seyfert) ont reconnu nettement la présence des nitrates dans des vins faits cependant avec tous les soins désirables ; cela nous est arrivé à nous-mêmes à maintes reprises.

(1) Le carbonate de potasse que renferment les cendres du vin provient presque exclusivement du bitartrate de potasse, les autres sels organiques de potasse étant en quantité infime dans les vins *sains*.

(2) Nous donnons la teneur du vin en acide phosphorique et en chaux, car en présence de quantités notables de ces deux éléments, il y a formation d'un phospate double de chaux et de potasse insoluble, qui diminue d'autant l'alcalinité soluble.

Enfin ajoutons que malgré toutes les précautions indiquées pour éliminer les matières susceptibles d'influencer la réaction caractéristique des nitrates, il n'est pas absolument certain qu'elles soient suffisantes avec tous les vins (Kaserer).

Cette recherche est donc d'un intérêt tout à fait relatif ; cependant on peut ne pas la négliger complètement et la mentionner *sous réserves*.

Pour nous résumer, disons qu'il résulte de tout ce qui précède, que si le mouillage est la fraude la plus fréquente, il est généralement fort difficile de la déceler avec certitude ; pour se prononcer, il faut que dans l'ensemble des constituants du vin, tout tende à prouver le mouillage.

Il ne faut pas faire comme malheureusement trop de chimistes qui condamnent pour une seule anomalie, pour une somme acide-alcool un peu faible, sans penser à tenir compte du fait que tous les autres éléments du vin sont normaux et éloignent toute idée de fraude ou encore qu'une maladie a tellement altéré certains composants qu'il devient impossible de conclure.

On a l'attention attirée, quand il y a réellement addition d'eau, par la faiblesse générale de tous les éléments constitutifs du vin, faiblesse qui se traduit par une somme acide-alcool, un rapport acide-alcool, une dose de tartre, de cendres, une alcalinité soluble, inférieurs à la normale, par un rapport alcool-extrait élevé.

Nous parlons bien entendu des vins sains, ou tout au plus simplement acétifiés. Parmi les vins malades, nous faisons en effet une exception pour ces derniers, car dans l'acétification *pure* l'alcool seul est transformé et il est facile, par le calcul, de reconstituer la composition du vin, telle qu'elle était avant l'altération. Il suffit de déduire l'acidité volatile de l'acidité totale, pour avoir l'acidité fixe à laquelle on ajoute 1 pour connaître l'acidité totale *primitive*. Ce chiffre 1 représentant l'acidité volatile maximum d'un vin sain.

Le titre alcoolique est au contraire augmenté de celui qui a disparu sous l'influence de la bactérie acétifiante (2 dixièmes de degré par gramme d'acidité volatile).

On reconnaît les vins à acétification *pure* à ce qu'ils ont conservé leur limpidité et leur teinte.

Lorsque la couleur est altérée, que le vin est louche, que son tartre a disparu en totalité ou en partie, lorsque l'alcalinité soluble calculée en tartre indique une teneur normale ou supérieure à la normale, il faut s'abstenir de juger le vin, car les anomalies de composition peuvent provenir exclusivement de la maladie dont il est atteint. En agissant autrement, il vaudrait autant se dispenser de faire l'analyse et conclure au petit bonheur, on n'aurait pas plus de chances de se tromper.

Il ne faut pas se dissimuler non plus que tant qu'une loi n'aura pas interdit la vente au consommateur des vins au-dessous de 8° (1), comme elle défend celle des vins plâtrés au-dessus de 2 grammes, il sera la plupart du temps impossible de déceler le mouillage, tant les petits vins naturels (ceux à faible degré) ressemblent aux vins additionnés d'eau, arrangés ou non.

Il y a toutefois une exception à cette règle pessimiste.

Lorsque les experts au lieu d'un coupage quelconque auront des indications certaines sur l'origine du vin, sur l'année de sa récolte, sur le cépage qui l'a produit, leur travail sera singulièrement facilité et leurs conclusions gagneront en précision.

Par comparaison avec des vins de la même année et de la même région on pourra conclure, alors que la chose serait tout à fait impossible autrement. Ce cas est malheureusement fort rare.

Le devoir incomberait cependant aux stations œnologiques officielles d'analyser chaque année les vins des différentes régions de leur département. Elles rendraient ainsi de réels services et rempliraient infiniment mieux leur rôle qu'en concurrençant avec les deniers des contribuables les chimistes privés, payant patente, mais dont l'Etat n'a cure, sauf lorsqu'il s'agit d'encaisser. Ainsi armés les experts pourraient faire œuvre utile et nous verrions enfin, peut-être, leurs rapports expurgés de ces fameuses « règles » qui sont causes de tant de condamnations arbitraires.

Les observations de MM. Gauthier, Halphen, Blarez, et leurs collègues, *ne sont pas des règles ;* leurs auteurs ne l'ont jamais prétendu.

Nous venons de passer en revue tous les facteurs sur lesquels on peut s'appuyer pour déceler une addition d'eau en faisant suivre chacun, des cas dans lesquels une cause naturelle ou artificielle intervient pour en modifier la signification.

On s'étonnera peut-être que nous ne parlions ni de la dégustation, ni de la détermination du pourcentage d'eau ajoutée.

On veut depuis quelque temps donner à la dégustation une importance qu'elle n'a certainement pas ; nous l'avons vue trop souvent défaillante pour ne pas la laisser complètement de côté, comme une non valeur.

Enfin si un mouillage est rarement caractérisable, nous n'étonnerons personne en affirmant qu'il est encore plus impossible d'indiquer dans quelle proportion il a été effectué.

Et en somme qu'importe ! Un fraudeur le sera-t-il moins parce qu'il aura employé 15 % d'eau au lieu de 20 % ? — Le geste seul est condamnable.

(1) Nous ne disons pas que la production doit en être interdite et le propriétaire de vignes en plaines aura à changer de culture, mais comme pour le plâtrage qui nous sert d'exemple, il deviendra nécessaire de relever le titre alcoolique du vin par des coupages judicieux pour pouvoir le livrer à la vente.

DE LA QUINONISATION

Par **M. Raymond Vidal.**

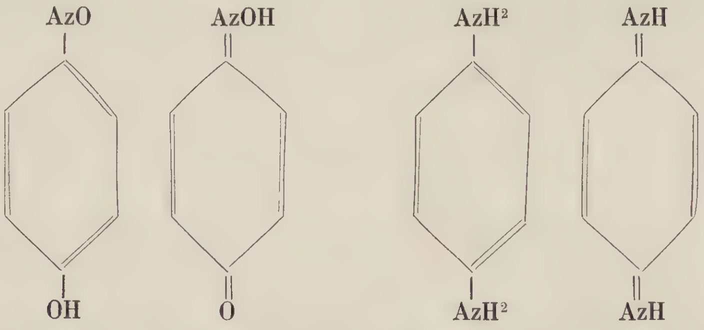
J'ai présenté antérieurement [1] les phénomènes de la quinonisation comme une dépolymérisation partielle du noyau aromatique, déterminée par rupture de liaison entre carbones. Bien que cette hypothèse inspirée par celle de Nietzki eût, sur cette dernière, l'avantage de ne pas faire intervenir une invraisemblable transposition de tous les liens du squelette aromatique, elle ne suffisait cependant pas à interpréter logiquement les phénomènes quinoniques. En effet, pas plus que les conceptions anciennes, elle ne parvenait à grouper sous une règle unique des faits évidemment de même ordre, qu'elle compliquait diversement, tantôt d'une migration périnucléaire de H, tantôt d'une perte et d'un gain alternatif de cet élément.

Des observations et des résultats récents m'ont mis à même d'écarter cette invraisemblance, en me faisant envisager l'état spécial de la molécule quinonisée comme dû à une interposition de fonctions dans les liaisons des carbones qui les portent.

En dehors de la consécration pratique qu'elle doit trouver, ma conception peut s'affirmer par les considérations logiques qui vont suivre. Mais, avant d'envisager celles-ci, je tiens à affirmer, au sujet des représentations schématiques de ma note, que, par elles, j'entends seulement exprimer des relations entre éléments dont je ne puis définir ni la position ni l'essence qui échappent à tout contrôle. Cette réserve est d'autant plus motivée que la logique et l'adage chimique *corpora non agunt nisi soluta* s'accordent pour condamner la conception atomique de la matière en ce que cette conception implique l'invraisemblance de solides indivisibles, existant suspendus sans support dans l'espace vide où ils réagissent et s'associent sans pénétration ou dissolution.

Pour revenir à la quinonisation, on considère, dans les combinaisons aromatiques, deux ordres de substitutions parallèles, dont les représentants qui se correspondent sont réciproquement transposables les uns dans les autres, avec changement caractéristique de leurs qualités optiques. Ainsi les aquinoniques incolores deviennent des quinoniques colorés ou colorants.

Comme il a été dit plus haut, conçues comme déterminées par rupture et rétablissement de liaisons entre carbones, les transpositions quinoniques sont supposées comporter tantôt une migration périnucléaire de H, tantôt une perte et un gain alternatif de cet élément, suivant le schéma ci-après :



Cette conception paraît inacceptable en ce qu'elle fait régir un même ordre de faits par deux règles différentes. Cet illogisme peut être aisément écarté, si, pour expliquer les phénomènes de la quinonisation, l'on admet l'intercalation de fonctions dans les liaisons des carbones qui les portent.

La valeur de cette nouvelle hypothèse s'affirme tout particulièrement par la considération que les formations quinoniques exigent à la fois pour se produire et la constitution aromatique, et la liaison directe entre carbones, et la polyvalence élémentaire dans les substitutions, triple concours de faits qui apporte la preuve de l'existence de fonctions internes chez les quinoniques.

Preuve tirée de la constitution aromatique.

On n'observe de phénomènes quinoniques que dans la série aromatique, c'est-à-dire dans les noyaux capables de comporter la structure cyclique, compliquée de liaisons internes. On ne connaît, en effet, ni de quinoniques aliphatiques, ni de quinoniques de composés supposés cycliques simples. Ce fait est nécessairement de nature à infirmer l'hypothèse de Kekulé sur la constitution du benzène autant que la conception des quinoniques de Nietzki qui en découle. Car, en admet-

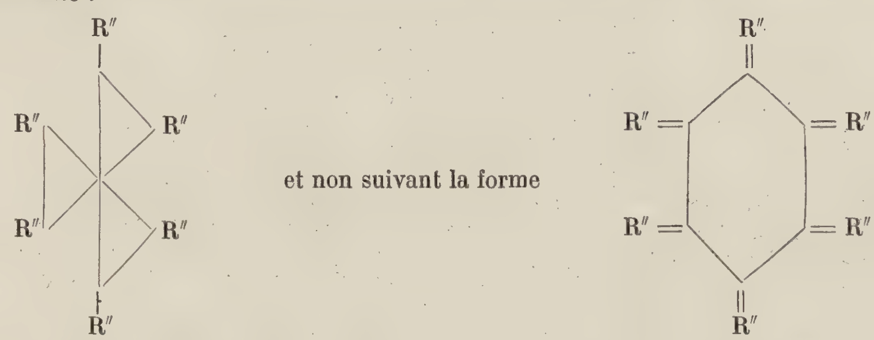
(1) *Moniteur Scientifique*, avril **1907**.

tant ces conceptions, contrairement à l'expérience, tous les composés supposés hexanocycliques devraient présenter des qualités multi-quinoniques, car toutes leurs substitutions sont dans les conditions quinoniques résultant de l'hexagone de Kékulé, suivant Nietzki :

R″ R″ R″ R″ R″ R″ R″ R″

Composé hexanocyclique Quinonique suivant Nietzki

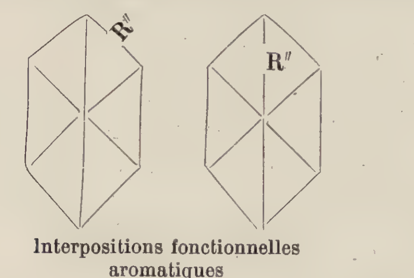
Si donc, à l'encontre de l'hypothèse de Kékulé, comme il faut envisager les hexano-cycliques suivant la forme :



soit pour ces composés, soit pour les aliphatiques dont ils dérivent, les interpositions de fonctions, entre les liaisons de carbones, ne sauraient aboutir à des intra-substitutions équivalentes à celles impliquées par le schéma aromatique.

Dans ce dernier, les fonctions quinonisées sont reliées par bivalence à certains des éléments formant squelette par triple échange complexe de liaisons.

Au contraire, dans les aliphatiques et les hexanocycliques, les fonctions interposées et les éléments carbone du groupement sont identiquement engagés par divalence. Aussi, dans les aromatiques, les interpositions fonctionnelles concourent-elles à la structure du noyau dans des conditions distinctes de celles des éléments du squelette, tandis que dans les aliphatiques et les hexanocycliques, elles y participent dans des conditions égales. Cette différence explique déjà la qualité spéciale des quinoniques et leur dépendance de la forme aromatique :



Interpositions fonctionnelles aromatiques

R″ R″

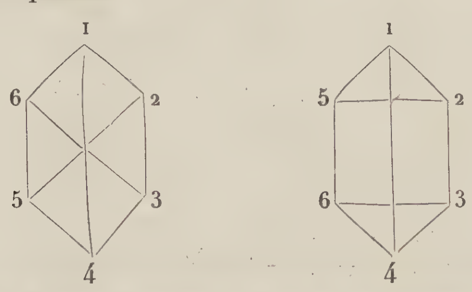
Interpositions fonctionnelles hexanocycliques

Preuve tirée de la liaison directe entre carbones.

Les phénomènes quinoniques ne peuvent se manifester que là où il y a liaison de carbone à carbone. Ainsi, l'on connaît des ortho et des para quinoniques, tandis qu'il n'y a pas de méta-quinoniques. Cependant, on a essayé d'invoquer l'existence de ces derniers, mais cette existence est d'autant plus douteuse qu'il a fallu, pour la supposer, imaginer de nouveaux composés et

non constater une méconnaissance de la métaquinonisation parmi les produits sans nombre déjà connus.

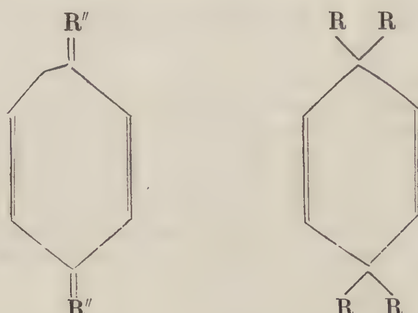
La métaquinonisation serait, dans ces conditions, une anomalie qui paraîtrait par trop exceptionnellement sortir des règles qui président aux substitutions aromatiques. Toutefois, si elle existait, on pourrait l'interpréter, elle aussi, par une relation directe de carbone à carbone, en supposant que par une détersion moléculaire dans le schéma ci-après, le carbone 5 prenne la place du carbone 6 et réciproquement :



Mais, dans ce dernier cas, il faudrait envisager, dans les composés aromatiques, 4 ordres de substitutions au lieu de 3, ainsi les positions 1 et 2, 2 et 5, 1 et 4 seraient caractérisées par une relation directe de carbone à carbone et la position 1 et 3 par l'absence de cette relation. Mais cette conception est manifestement contraire à l'observation qui n'a jamais relevé dans un nombre infini de faits que 3 ordres de bi-substitués aromatiques. La considération qui précède présente encore cet intérêt particulier, qu'elle infirme complètement la définition du groupement aromatique autant par le schéma prismatique que par sa représentation plane dont il vient d'être question.

Preuve tirée de la polyvalence élémentaire dans les substitutions.

Par leurs qualités, les fonctions participant à la quinonisation indiquent d'elles-mêmes leur interposition dans les liaisons des carbones qui les portent. En effet, la polyvalence est indispensable dans un élément de ces fonctions pour assurer le lien quinonique. Ainsi, on n'a jamais observé de quinonique avec des substitutions renfermant uniquement des éléments monovalents. Ce fait infirme, une fois de plus, l'hypothèse de Nietzki, car si la quinonisation devait être représentée par le schéma :



rien ne s'opposerait à ce que R″ bivalent soit remplacé par R monovalent, ce qui n'est pas.

D'ailleurs, on peut constater que des composés tels que des dichlorures ou polychlorures de benzène qui, dans l'hypothèse de Nietzki, répondraient à des quinoniques, n'ont jamais été considérés comme tels.

La nécessité de la polyvalence, dans l'élément d'une substitution pour assurer la quinonisation, doit faire retourner au schéma imaginé primitivement par Grœbe, pour interpréter les phénomènes quinoniques en para, surtout que ce schéma ne se complique pas comme celui de Nietzki, d'un changement des liaisons du squelette aromatique.

Sur la persistance des H dans les quinoniques.

Ce n'est pas seulement le mécanisme de la quinonisation qui a été méconnu, mais encore la fonction quinonique et la réaction quinonique. En effet, on a considéré que la quinonisation avait lieu diversement, tantôt avec perte de H, tantôt sans perte de cet élément.

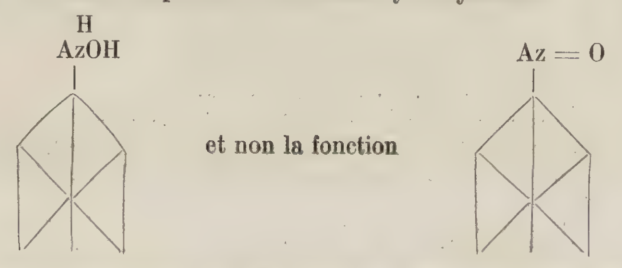
La transposition quinonique du nitrosophénol en quinoxime relevait du second cas, tandis que la formation de la quinone ou du quinonique de la nitrosodiméthylaniline étaient rattachées au

premier. Cependant, de ces deux dernières réactions ressort l'évidence de la persistance de H^2 dans la molécule. En effet, la phénoquinone ne peut se former que par substitution de $2C^6H^5OH$ à $2H$ situés dans la position primitivement occupée par OH avant quinonisation, car on ne peut pas supposer la fixation de la molécule phénolique dans une position autre où contrairement aux données de l'expérience, elle persisterait après transposition aquinonique. On ne peut non plus supposer que C^6H^5OH se fixe à côté de l'oxygène quinonique du schéma de Nietzki, en cédant à cet oxygène H, car on n'a jamais connu de carbone quinonique porteur d'une double substitution monovalente :

O ‖ C | … HO OC⁶H⁵ \/ C ‖

Dans la nitrosodiméthylaniline quinonique, par son poids moléculaire élevé, CH^3 substitut de H permet de constater sa persistance. Comme ce dernier fait va formellement à l'encontre de l'hypothèse de Nietzki, cet auteur est obligé d'imaginer une quinonisation d'exception, n'ayant lieu qu'avec la base combinée quand il est évident que la base libre affirme un état monoquinonique simple par condensation directe avec un phénol ou un naphtol. Le même fait se produit, d'ailleurs, avec l'amidodiméthylaniline correspondante.

Ces diverses constatations amènent à écarter de la quinonisation la théorie de l'oxydation de 2H pris séparément dans deux fonctions ortho ou para. En effet, l'action quinonique, dans les amido dérivés, peut se traduire simple ou multiple par l'introduction d'un ou de plusieurs oxygènes dans un ou plusieurs AzH^2, déterminant des composés à une ou plusieurs fonctions hydroxylamines directement transposables en des quinoximes correspondantes. Ce fait doit faire envisager le nitrosophénol comme comportant la fonction hydroxylamine :



L'action de l'hydroxylamine vient à l'appui de cette thèse en donnant, avec les quinones, des quinonoximes ou hydroxylamines quinoniques.

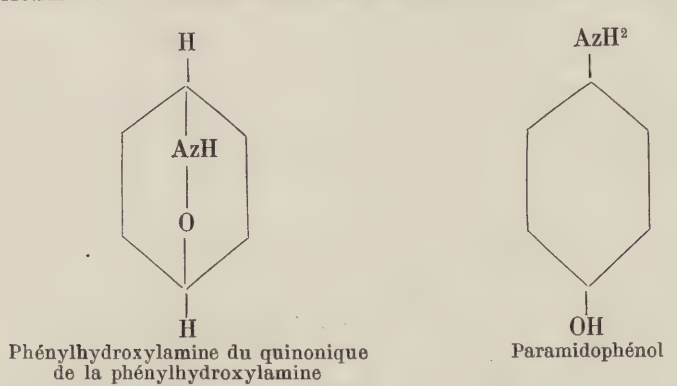
De même les hydroquinones doivent se transformer d'elles-mêmes sans l'intervention d'oxygène en quinohydrones et quinones, c'est-à-dire en monoparaquinoniques et diparaquinoniques.

Le fait de cette transformation spontanée ressort avec évidence soit de la diméthylparaphénylènediamine qui, en présence de naphtol, se transpose, sans le concours d'aucun oxydant, en un indophénol, soit du diamidophénol orthopara et de nombreux autres composés qui, libres, ne peuvent se conserver à l'état aquinonique.

Cette nouvelle conception simplifie notoirement l'étude des quinoniques qui sont des dérivés d'hydroxylamines substituées, réversibles à l'état non quinonique en ces hydroxylamines. Celles-ci peuvent être simples ou complexes, notamment, elles offrent cette dernière forme dans le cas des diazoïques qui ne sont des hydroxylamines d'hydroxylamines aromatiques, ce que prouve d'ailleurs la formation du de l'anhydro diazophénol par l'action de l'acide nitreux sur le nitrosophénol qui donne encore des azoïques avec les amido dérivés aromatiques :

$$HAz - OH + \overset{H}{H - AzR} = \overset{H}{HAz - AzR} + H^2O$$

Ces diverses considérations amènent à envisager la phénylhydroxylamine ou comme dérivé quinonique ou comme transposable en dérivé quinonique. L'observation confirme cette conception, car la transposition de la phénylhydroxylamine en p-amidophénol, en milieu sulfurique concentré, est un fait évident qui implique le passage préalable par l'état quinonique :



Phénylhydroxylamine du quinonique de la phénylhydroxylamine — Paramidophénol

Ce qui vient d'être exposé ramène l'étude des quinoniques vers 3 types :

1° Les quinoniques par O, qui comprennent les quinones et les quinhydrones ; 2° Les quinoniques par Az, qui comprennent les quinonoximes, les diazoïques, les azoïques ; 3° Les quinoniques par C, qui comprennent les dérivés du diphénylméthane et du triphénylméthane.

A ces trois types peuvent être ajoutés des quinoniques complexes, participant à la fois de plusieurs types quinoniques.

Une étude ultérieure envisagera particulièrement ces trois formes de quinoniques et leurs complexes, en même temps que divers cas d'isoméries donnant naissance à une nouvelle série de matières colorantes méconnues jusqu'à ce jour. De là, ressortira la véritable constitution de la molécule colorante constituée par enchevêtrement de noyaux aromatiques déterminé par substitution aromatique dans les fonctions quinonisées.

SUR L'ANALYSE D'UN MINERAI CONTENANT DU CUIVRE, DU BISMUTH, DU PLOMB, DE L'ARGENT, DU CALCIUM, DU FER ET DU QUARTZ

Par **MM. A. Chwala** et **V. Macri**

Au cours de recherches sur un minerai, qui était en grande partie constitué par du quartz et de la chalcopyrite, nous avons eu l'occasion de nous servir d'une méthode analytique qui peut être employée avec avantage dans un grand nombre de cas analogues. Le minerai contenait du bismuth comme corps simple, du plomb à l'état de $PbSO^4$, et du calcium à l'état de $CaSO^4$. Or, nous avons trouvé que lorsqu'on a dissout le minerai comme on le pratique ordinairement au bain-marie au moyen d'acide nitrique concentré et de chlorate de potasse, on peut faciliter de beaucoup la séparation par filtration du sulfate de plomb et de chaux d'avec le résidu quartzeux, en ajoutant à la solution du minerai une quantité considérable d'une solution d'azotate d'ammoniaque (1). Les deux sulfates de plomb et de chaux se dissolvent très facilement dans l'azotate d'ammoniaque et le quartz résidu de la filtration après un lavage alternatif avec de la solution d'abord acide et après ammoniacale bouillante de nitrate d'ammonium ne contient plus Pb ou $CaSO^4$. On ajoute au filtrat de l'acide chlorhydrique pour séparer l'argent, et au moyen d'hydrogène sulfuré on sépare les métaux du deuxième groupe, — c'est-à-dire Cu, Bi, Pb — des autres métaux. Les trois sulfures sont dissous de nouveau, et si l'on ajoute à cette solution une quantité notable de AzH^4AzO^3, la séparation du bismuth et du cuivre est possible alors même que le plomb — comme c'est presque toujours le cas, reste dans le liquide à l'état de $PbSO^4$, car ce composé se dissout facilement dans AzH^4AzO^3. On précipite alors le bismuth avec l'ammoniaque, tandis qu'on peut séparer le plomb d'avec le cuivre par une des méthodes communes (par exemple comme sulfate de plomb et Cu^2S).

La méthode ci-dessus exposée représente un procédé d'analyse normal et très exact, mais l'on peut se servir aussi d'une méthode plus rapide.

On ajoute de l'acide sulfurique à la solution du minerai, en donnant lieu à la formation de $PbSO^4$ et $CaSO^4$. L'on traite par de l'ammoniaque en excès suffisant et l'on filtre : le précipité est lavé d'abord avec une solution acide, après avec une solution ammoniacale de AzH^4AzO^3. Dans le filtrat l'on recherche les métaux du deuxième groupe et le résidu est constitué par le fer exempt absolument de plomb. On ajoute au filtrat du carbonate d'ammonium jusqu'à précipitation du bismuth, tandis que le cuivre et le plomb restent en solution. Ces métaux peuvent dès lors être déterminés par le procédé normal.

Laboratoire chimique des Etablissements Carlo Erba. Milan, 27 mars 1908.

(1) Fresenius. — *Traité d'analyse chimique quantitative*, 7e éd., p. 129 et 151.
Treadwell. — *Lehrbuch der analytischen Chemie*, 4e éd., p. 129.

OXYDATION SPONTANÉE DU SOUFRE ET DES SULFURES MÉTALLIQUES ET MÉTALLOÏDIQUES

Par **M. E. Pollacci.**

Soufre.

Le soufre s'oxyde spontanément à l'air, pourvu qu'il y ait de l'humidité, et cela d'autant plus rapidement qu'il est plus divisé, de sorte que l'on peut dire que l'oxydation du soufre qui se sépare d'une de ses combinaisons minérales, par exemple, d'un sulfure, se manifeste rapidement lorsque la température est à 25-30°.

L'oxydation a bien lieu aussi au-dessous de 20°, mais alors assez lentement. Le produit ultime est toujours de l'acide sulfurique. Si l'on fait une pâte avec de l'eau pure distillée et de la fleur de soufre, exempte d'acide sulfurique, et que l'on expose cette pâte dans les mois les plus chauds au soleil, ou que l'on ait le soin de l'humecter lorsqu'elle se dessèche, après quelques heures, ce soufre dénote la présence de l'acide sulfurique.

Cette oxydation est favorisée et accélérée par :

a) Le mouvement de l'air ;

b) L'action de la lumière du soleil, qui accentuerait assez le pouvoir oxydant de l'oxygène. Il me semble inutile d'ajouter que cette oxydation se produit uniquement grâce à l'oxygène de l'atmosphère, car je me suis assuré que le soufre, dans les conditions indiquées, est incapable de décomposer l'eau. Parmi toutes les expériences faites dans ce but, je me contenterai d'en décrire une seule.

Dans une éprouvette en verre dont l'extrémité était fort étroite, j'introduisis jusqu'aux trois quarts, de l'eau distillée, pure, et déjà bouillie, que je fis traverser par un courant d'hydrogène jusqu'à refroidissement du liquide ; j'y mis ensuite 0,25 gr. de soufre tout à fait exempt d'acide sulfurique : je la soumis pendant quelques minutes, de nouveau, au courant d'hydrogène et, en dernier lieu, j'en soudais l'extrémité.

Dans une deuxième éprouvette, semblable comme forme et capacité à la première, j'introduisis l'eau distillée et 0,25 gr. de soufre: je la soudais à la lampe, sans la soumettre au courant d'hydrogène.

Dans une troisième éprouvette, dont l'extrémité n'était pas étroite, je mis l'eau distillée et le soufre, puis je la bouchai avec un simple morceau de papier. Les trois éprouvettes furent posées verticalement dans un verre : celles-ci furent exposées pendant les belles journées au soleil et agitées. Après cinq mois, dans lesquels la température arriva quelquefois à 35°, les liqueurs offrirent les résultats suivants :

Celle de la première éprouvette resta parfaitement limpide après addition de chlorure de baryum en présence d'acide chlorhydrique ; celle de la deuxième éprouvette blanchit avec le même réactif, par formation de sulfate de baryum qui, séparé par filtration, et séché, pesait 0,0045 gr. ; enfin celle de la troisième éprouvette blanchit beaucoup plus et donna 0,025 gr. de sulfate de baryum.

Après avoir démontré que l'oxygène qui oxyde le soufre ne vient pas de l'eau, je me suis demandé quelle est la variété d'oxygène qui oxyde le soufre, puisque dans l'air même nous trouvons : l'oxygène ordinaire, l'eau oxygénée, qui est un composé oxydant et qui cède facilement un atome d'oxygène actif, ayant un pouvoir oxydant plus énergique que l'ordinaire et enfin, l'oxygène triatomique, c'est-à-dire l'ozone, qui a une action oxydante beaucoup plus énergique que l'oxygène naissant ou actif.

Pour répondre à cette demande, j'ai fait un grand nombre d'expériences, d'où il résulte :

1° Que l'oxygène ordinaire, dans les conditions décrites précédemment, n'oxyde pas le soufre ;

2° Que celui-ci n'est même pas oxydé par l'eau oxygénée, lorsque cette dernière est presque neutre ;

3° L'ozone est l'agent qui, à l'air, oxyde le soufre. L'air, après avoir été chauffé, n'oxyde plus le soufre. Si l'on ozonise l'oxygène avec le tube de Houzeau, puis qu'on le fasse lentement passer à travers une pâte de soufre, après une demi-heure, on accuse avec sûreté la présence de l'acide sulfurique.

Je suis d'avis, que la facilité avec laquelle le soufre s'oxyde même à des températures relativement basses, peut être une indication dans l'étude des phénomènes naturels, et cela indépendamment de son intérêt scientifique. S'il n'y a pas de bases présentes, où l'on trouve du soufre, il y a de l'acide sulfurique, dans le cas contraire, on y trouve des sulfates.

Oxydation des sulfures métalloïdiques et métalliques.

Après l'oxydation du soufre, je vais maintenant faire un résumé de l'oxydation des sulfures, qui présente des analogies avec celle du soufre.

Les expériences que je fis pendant bien des années, m'autorisent à affirmer les résultats suivants :

1° Tous les sulfures, par l'action de l'oxygène atmosphérique s'oxydent, même à une température inférieure à 30° ;

2° L'oxydation est accélérée par le concours de la lumière, du mouvement de l'air, et surtout, par le degré de division du sulfure ;

3° L'oxygène ne se fixe pas, *ipso facto* sur le sulfure, pour le transformer en sulfate, comme on le croit généralement, mais, au contraire, il se sépare du soufre, avec formation d'un autre côté d'oxyde correspondant ;

4° Le soufre ainsi isolé, se trouvant à un état de division extrême (division chimique que l'on ne peut obtenir par les moyens mécaniques) s'oxyde tout de suite, pour se convertir en dernier lieu, comme je l'ai déjà dit, en acide sulfurique, puis en sulfate ultérieurement, lorsque cet acide se produit en présence des bases.

Acide sulfhydrique.

a) En laissant se dégager quelque peu d'acide sulfhydrique, que je considère ici comme un sulfure, dans une chambre bien grande et close, on en reconnaît à l'instant la présence par l'odeur, sensation qui, au bout de quelques heures, disparaît, à condition que l'air de la chambre ne soit pas parfaitement sec. Le grand usage que l'on fait de cet acide dans les laboratoires, serait certainement plus dangereux que ce qu'il est, si l'air ne le faisait pas peu à peu disparaître.

b) Les eaux sulfureuses qui jaillissent des sources limpides, blanchissent au contact de l'air. Aux bains sulfureux de Tivoli, on a un bel exemple de ces « eaux blanches ».

c) Dans tous les laboratoires, on sait bien qu'en laissant l'eau chargée d'hydrogène sulfuré dans des flacons mal bouchés, celle-ci blanchit : réduite à cet état, elle ne peut plus servir comme réactif, car elle ne contient plus ou seulement très peu d'acide sulfhydrique.

Il me semble inutile de multiplier les exemples de faits généralement connus : j'ajoute plutôt que l'explication que l'on a donné jusqu'ici de ce phénomène n'est pas exacte, à savoir que, l'acide sulfhydrique, sous l'influence d'une chaleur douce et de l'humidité de l'air, se combine directement avec l'oxygène pour se transformer en acide sulfurique :

$$H^2S + 2O^2 = H^2SO^4.$$

Par cette explication, l'on commet évidemment une erreur, car ce n'est pas l'acide sulfhydrique qui, dans les circonstances naturelles, s'oxyde, mais le soufre provenant de la décomposition de cet acide.

L'acide sulfhydrique est décomposé par l'oxygène pour donner de l'eau et du soufre :

$$H^2S + H^2O + O = 2H^2O + S.$$

L'acide sulfhydrique donc, ne s'oxyde pas directement comme on le croyait, et la production d'acide sulfurique a lieu après, étant un phénomène consécutif à sa décomposition, car je le répète, c'est le soufre résultant de sa décomposition qui s'oxyde et non l'acide sulfhydrique, les résultats finaux sont les mêmes, mais il y a deux phases de réaction : par la première, le sulfure donne un oxyde (H^2O) et du soufre, par la deuxième, le soufre en s'oxydant provoque l'acide sulfurique.

En 1846, Dumas ayant fait passer pendant 12 heures, un mélange d'air et d'acide sulfhydrique dans un tube chauffé à + 40 — 50°, et contenant des chiffons de toile de lin humides, trouva dans ces chiffons de l'acide sulfurique, qu'il attribua à l'oxydation directe de l'acide sulfhydrique; si ce chimiste illustre avait saupoudré ces chiffons humides avec du soufre, et les avaient fait traverser par un courant lent d'air, il y aurait également trouvé de l'acide sulfurique.

Sulfures métalliques.

Ce que j'ai dit jusqu'ici se rapporte, en particulier, à l'acide sulfhydrique : les sulfures métalliques se comportent de même. L'on savait que dans quelques grands centres, l'on prépare le soufre en faisant agir l'air sur le sulfure de fer provenant de la purification du gaz de la houille à l'aide de l'oxyde ferrique :

$$Fe^2O^3 + 3H^2S = Fe^2S^3 + 3H^2O$$
$$Fe^2S^3 + O^2 = Fe^2O^3 + S^3.$$

Mais ceux qui parlent de cette petite source de soufre rappellent d'un autre côté, que le sulfate ferreux connu, s'obtient en oxydant à l'air le sulfure de fer, et ils en expliquent la formation en admettant que l'oxygène se fixe sur le sulfure et le transforme en sulfate :

$$FeS + 2O^2 = FeSO^4.$$

Pourtant, je n'aurais pas cru que la propriété notée pour le sulfure de fer de donner, en s'oxydant, du soufre et l'oxyde correspondant, fut propre à tous les sulfures métalliques et métalloïdiques, comme cela résulte de nombreuses expériences faites par moi-même, et que j'ai fait faire dans mon laboratoire sous ma surveillance, pendant bien des années.

La méthode suivie dans la plupart des cas est la suivante : Ayant choisi certains sels, on les

traite par de l'acide sulfhydrique ; le précipité est bien lavé, étendu sur des assiettes, en ayant soin de le remuer de temps en temps et de l'humecter. Ensuite, après un temps variable, on le laisse sécher, puis l'on en fait l'essai avec du sulfure de carbone pur ; en évaporant le sulfure, on a un résidu de soufre qui est, en majorité, cristallisé.

Pour les sulfures alcalinoterreux, comme ceux de baryum, de calcium, de strontium, et même pour les alcalins, on pulvérise les sulfates correspondants, on les mélange comme il faut avec de la poussière de charbon, et on empâte le mélange avec de l'huile, de manière à avoir une pâte consistante, que l'on modèle en boulettes que l'on met dans un creuset couvert; et que l'on calcine à haute température. La masse obtenue, et contenant les sulfures, est abandonnée au refroidissement, on l'humecte ensuite avec de l'eau, on l'expose à l'air, et une fois sèche, on la soumet au traitement avec du sulfure de carbone ; on filtre, et le liquide évaporé abandonne un résidu de soufre. Comme on le voit, le charbon agit en réducteur énergique à haute température, tandis qu'en l'exposant à l'air après l'avoir un peu laissé refroidir, il déploie une action oxydante notable. Une seule expérience suffit à le démontrer : sur un petit morceau contenu dans une éprouvette, on jette une solution aqueuse et incolore de sulfure de baryum jusqu'à la remplir. On bouche ensuite l'éprouvette, et après quelques instants et seulement autour du charbon, on apercevra le liquide se colorer en jaune verdâtre, couleur qui se fait toujours plus vive, et qui manifeste l'oxydation du soufre.

Il était à prévoir que l'oxydation des sulfures ne devait pas s'accomplir dans des temps égaux : il y en a, en effet, plusieurs qui s'oxydent dans un délai plus ou moins long, mais ils finissent pourtant par céder tout leur soufre pourvu que l'on n'opère pas à une température trop basse, et que les traitements avec le sulfure de carbone soient bien faits, ayant soin d'agiter et d'humecter les masses.

Sous cette réserve, les sulfures peuvent se diviser en trois groupes, c'est-à-dire :

1° En sulfures qui s'oxydent promptement, et quelques-uns même rapidement ;

2° En sulfures qui sont médiocrement oxydables et qui, pour s'oxyder complètement, ont besoin d'un temps plus long que ceux du premier groupe ;

3° En sulfures dont l'oxydation est lente, c'est-à-dire en sulfures qui ne cessent de dégager de l'acide sulfhydrique avec de l'acide chlorhydrique qu'après un temps relativement long.

Les sulfures de fer, de manganèse, de cobalt, d'or, d'argent, de platine, d'antimoine, de titane, appartiennent au premier groupe.

Les sulfures d'arsenic, de cadmium, de baryum, de calcium, de strontium, de potassium, de mercure et d'étain appartiennent au deuxième groupe.

Entre les sulfures du troisième groupe, c'est-à-dire ceux qui s'oxydent fort lentement, il y a le sulfure de zinc et de cuivre.

Pendant l'oxydation des sulfures de fer et de manganèse (et en général, les autres de même), il n'est pas facile d'empêcher qu'une très petite portion du soufre qui s'isole ne s'oxyde pas, et se transforme en très petites quantités d'acide sulfurique, qui, en présence de sulfure pas encore oxydé, produit quelque léger dégagement d'acide sulfhydrique.

Je rappelle que par économie de temps, j'ai employé des sulfures obtenus par précipitation, mais les autres aussi, y compris celui de fer obtenu par fusion, s'oxydent également. Il faut nécessairement un temps plus long, spécialement lorsque les sulfures n'ont pas été bien pulvérisés, mais les résultats finaux sont les mêmes.

Il me semble que les faits résumés ici ne sont pas sans importance, parce que, démontrant que tous les sulfures s'oxydent à l'air, on établit un principe que moi, du moins, j'ignorais. Il me semble que ces faits même intéressent l'analyse quantitative de quelques-uns des métaux et des métalloïdes que l'on détermine à l'état de sulfures séchés à 100°.

Entre ces corps, nous pouvons citer l'arsenic, le bismuth, le cadmium et le mercure, corps pour lesquels on pèse en plus l'oxygène fixé par le métal ou le métalloïde. Dans le sulfure d'arsenic, humecté, et laissé à une température douce, on trouve, même après un temps court, non seulement du soufre libre, mais une certaine quantité d'anhydride arsénieux ; pour s'en assurer, il suffit de laver la masse avec de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique et d'ajouter à la liqueur de l'acide sulfhydrique, on obtient un précipité jaune de sulfure d'arsenic.

En terminant, je voudrais exposer une idée, qui est celle-ci : les eaux sulfureuses naturelles pourraient, dans quelques localités, être utilisées pour la fabrication de grandes quantités de soufre ; il suffirait de les faire passer à travers de grandes masses de terres ocracées que la nature offre en abondance, comme elle est riche en sources sulfureuses.

On pourrait séparer le soufre du sulfure de fer qui s'est formé et a été exposé à l'air, par distillation ou par traitement avec le sulfure de carbone.

Le bioxyde de manganèse aussi bien pulvérisé, et traversé par un courant d'acide sulfhydrique, donne, en dernier lieu, du sulfure de manganèse.

Université de Pavie.

RÉSINES

Sur le baume résineux du Pinus Laricio Poiret (térébenthine d'Autriche)

Par **MM. A. Tschirch** et **Georg Schmidt.**

(*Arch. der Pharm.*, t. CCXLI, p. 570-588).

La térébenthine d'Autriche provient du pin noir, Pinus Laricio Poiret. Cet arbre est exploité dans la Basse-Autriche, principalement dans les districts de Pirnitz, Mödling, Baden et Guttenstein, entre Neustadt et Neunkirchen, dans les vallées de Piesting et Triesting.

Le mode de récolte est le même que dans l'Amérique du Nord : au pied de l'arbre, on creuse, à coups de hache, une cavité triangulaire, au-dessus de laquelle on enlève, avec le même outil, l'écorce et l'aubier ; on crée ainsi une blessure qui, chaque année, monte de plus en plus haut ; et l'on continue ainsi pendant plusieurs années, de sorte que le sommet de la blessure finit par se trouver à plusieurs mètres au-dessus de la cavité où doit se rassembler le flux résineux. Pour guider ce dernier, on implante des deux côtés de la blessure des copeaux de bois convenablement orientés.

La production annuelle de cette région est, d'après Stöger [1], de 50 000 quintaux métriques, donnant 15 % d'essence de térébenthine et 48 % de colophane.

Nous devons notre matière première à l'obligeance de la droguerie Fritz, de Vienne : elle provenait de la distillerie à vapeur de Rudolf Zimmermann, à Pirnitz, près Guttenstein (Basse-Autriche).

Matière première

Le baume résineux du pinus laricio Poiret n'a fait jusqu'à présent l'objet d'aucune étude chimique.

Il se présente sous la forme d'une masse visqueuse, opaque, ayant la consistance d'un miel épais. Son odeur est celle de l'essence de térébenthine ; son goût est amer, un peu piquant. Un long repos le sépare en une partie liquide, huileuse, et une partie solide, qui, examinée au microscope, paraît formée de petits cristaux aciculaires rappelant ceux de l'acide pimarique. Sa solution alcoolique rougit le papier bleu de tournesol, ce qui indique la présence d'acides résiniques.

Il est soluble dans l'alcool éthylique, méthylique ou amylique, l'acétone, l'éther ordinaire, l'éther acétique, l'essence de térébenthine, le chloroforme, la pyridine, le benzol, le toluol, le tétrachlorure de carbone ; il est moins soluble dans l'acide acétique. qui le dissout à chaud et l'abandonne par refroidissement en donnant un trouble laiteux, dans le sulfure de carbone, dans l'éther de pétrole ; il est insoluble dans l'eau, mais lui communique un goût amer.

Bamberger [2] ayant trouvé, dans le galipot du Pin noir, du méthoxyle et de l'acide paracoumarique, nous avons commencé par rechercher ces deux corps dans le baume résineux étudié.

Recherche du méthoxyle. — 1,5 gr. du baume ont été longtemps chauffés avec de l'acide iodhydrique dans un bain de glycérine. La solution de nitrate d'argent qui recevait les vapeurs d'iodure de méthyle pouvant prendre naissance ne s'est pas troublée, même après trois quarts d'heure d'ébullition : cet essai prouve donc l'absence de méthoxyle dans le baume étudié.

Il résulte donc de là que le produit résineux desséché sur la blessure contient d'autres matières que le baume dont il provient.

Recherche de l'acide paracoumarique. — 200 grammes de baume ont été soumis à la distillation aqueuse, et après élimination de la majeure partie de l'essence, le résidu a été traité par une solution de carbonate potassique. Après décantation et filtration chaude, on ajoute de l'acide sulfuriqne dilué et chaud, qui fournit un dépôt gras, brun clair, que l'on sépare de son eau-mère par filtration à la trompe. Après extraction à l'éther du liquide filtré, l'évaporation de l'éther ne fournit aucun résidu.

Le baume ne contient donc pas non plus d'acide paracoumarique, il diffère donc sensiblement du galipot correspondant.

Etude du produit brut

Le baume a d'abord été débarrassé des fragments de bois et d'écorce qu'il contenait ; ces fragments ont été conservés pour être examinés au microscope.

Le poids spécifique à 15° est de 1,875 (?).

Le titrage fournit les nombres suivants :

Titration directe. — Indice d'acide : 111,2 ; 113,8 ; 114,9 ; 112,9 ; moyenne 113,2.

Titration indirecte. — Indice d'acide : 119,4 ; 115,6 ; 118,5 ; 117,5 ; moyenne 117,62.

Saponification à froid. — Indice de saponification : après 24 heures, 113,28 ; après 48 heures, 113,28 ; après 72 heures, 113,28 ; après 96 heures ; 113,28 ; moyenne 113,28.

Saponification à chaud. — Indice de saponification : après 1 heure, 123,9 ; après 2 heures, 120,12 ; après 3 heures, 123,7 ; après 4 heures, 132,9 ; moyenne 125,15.

---

(1) Stoger. — *Mittheil. a. d. forstl. Versuchswesen in Œsterreich.*, **1881**, p. 408.
(2) Bamberger. — *Sitzungsberichte d. K. Akad. d. Wissensch. in Wien.*, juillet **1891**.

Ces résultats montrent que l'indice d'acide est compris entre 113,2 et 117,62, et l'indice de saponification entre 113,28 et 125,15.

Distillation sèche

100 grammes de baume ont été soumis à la distillation sèche dans une cornue spacieuse, chauffée au bain de sable et munie d'un thermomètre dans la tubulure. La substance brunit d'abord, puis devient plus fluide ; à la longue, elle devient de plus en plus foncée, tandis que sa consistance devient plus épaisse ; finalement, il reste un résidu de charbon poreux, tout à fait noir.

Le premier distillat, passant au-dessous de 100°, pèse 30 grammes ; c'est une essence incolore, fluide, claire et très mobile, ayant l'odeur caractéristique de l'essence de térébenthine. — Entre 100° et 130° passent 18 grammes d'un produit, qui est encore clair et très mobile, mais possède déjà une coloration jaune. De 130° à 140°, on recueille 12 grammes d'une huile jaune, ayant la consistance d'un sirop épais et une odeur empyreumatique. De 140° à 200° le distillat devient de plus en plus foncé ; il prend une consistance visqueuse et une odeur de goudron : il pèse 15 grammes. En élevant la température jusqu'à 260°, on obtient 12 grammes d'un produit brun foncé, devenant presque noir par refroidissement, très fluorescent. La portion passant vers 330° est très visqueuse et il reste un résidu d'environ 3 grammes de charbon. Durant cette opération, on ne constate à aucun moment l'apparition, dans le col de la cornue, d'acide succinique sublimé.

En revanche, on a constaté dans le distillat, par les réactifs habituels, la présence d'acides formique, acétique et succinique.

Principe amer

Pour rechercher le principe amer contenu dans le baume étudié, on a dissous 200 grammes de ce baume dans l'alcool. La solution filtrée a été versée dans de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique, ce qui a reprécipité la masse résineuse. Le filtrat a été neutralisé par la soude et évaporé à une douce chaleur. En se concentrant, il devient plus foncé, et finit par abandonner une substance brune. Celle-ci a été extraite par plusieurs traitements à l'alcool absolu, et l'on a essayé de faire cristalliser les solutions obtenues. Mais on n'a pu réussir à obtenir ainsi un principe amer cristallisé, de sorte que l'on a dû se borner à en faire l'étude qualitative.

L'acide tannique donne un trouble dans ses solutions, et, au bout de quelque temps, ce mélange laisse déposer des flocons.

Le chlorure ferrique donne une précipitation en flocons jaune grisâtre ; l'acétate de plomb donne un précipité blanc.

Les acides résiniques

Le baume a été dissous dans l'éther et traité successivement par des solutions à 1 $^0/_0$ de carbonate d'ammonium, de carbonate de sodium et enfin de potasse caustique ; chacun de ces réactifs étant employé jusqu'à ce qu'il n'enlève plus rien à la solution éthérée. Chacune des liqueurs aqueuses ainsi obtenues a été, après élimination de l'éther, traitée par l'acide chlorhydrique dilué, et le précipité obtenu a été bien lavé et séché. Après épuisement par ces réactifs, l'éther a été chassé par distillation, et l'on a éliminé l'essence par chauffage au moyen d'un courant de vapeur d'eau. Le résidu contenait le résène.

Acide laricopinique

A. *Extraction par le carbonate d'ammonium.* — 500 grammes de baume ont été dissous dans l'éther, et agités chaque fois avec un litre de solution de carbonate d'ammonium à 1 $^0/_0$. Pour éviter une décomposition du sel obtenu, l'entonnoir à séparation servant à ces opérations a été maintenu à l'abri de la lumière, et, après chaque traitement, la solution éthérée a été ramenée par addition d'éther à son volume primitif. Après clarification, l'extrait aqueux était séparé, débarrassé d'éther par évaporation, filtré à froid, et versé, en agitant, dans de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. L'acide se séparait alors sous forme d'une masse d'abord brune, puis jaunâtre, enfin blanche, volumineuse et légère, dont une partie restait au fond, le reste flottant à la surface. Il était séparé par filtration, bien lavé, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne contînt plus de chlore, enfin séché à froid et à l'abri de la lumière dans des assiettes poreuses. Les échantillons ainsi obtenus pesaient d'abord 1 gramme chacun, mais ils tombèrent bientôt au-dessus de 0,1 gr. On continua jusqu'à épuisement par le carbonate d'ammonium ; mais ceci demanda beaucoup de temps, à cause des difficultés suivantes :

1° L'emploi de solutions concentrées de carbonate ammonique entraîne en solution des composants colorés en brun, de la nature des résènes, qui troublent la précipitation par l'eau acidulée.

2° Si l'on ne remplace pas très régulièrement, dans l'entonnoir à séparation, l'éther entraîné dans les solutions aqueuses, il se fait des émulsions qui ne disparaissent qu'après plusieurs jours de repos. Les solutions résiniques diluées donnent d'ailleurs, par extraction au carbonate d'ammonium, des précipitations plus abondantes que les solutions concentrées.

Il importe donc de ne pas économiser l'éther et d'employer toujours des solutions de carbonate à 1 $^0/_0$, car ce sont là les conditions qui donnent les meilleurs résultats. En s'y conformant, il ne faut pas plus de 480 extractions pour épuiser la solution résinique. L'acide, soluble dans le carbonate ammonique, que l'on obtient ainsi, a été nommé par nous *acide laricopinique*.

Il forme un précipité blanc volumineux, complètement soluble dans l'éther, les alcools éthylique, méthylique et amylique, le benzol, l'acide acétique, l'éther acétique, le chloroforme, l'acétone, le sulfure de carbone. Les essais entrepris pour le faire cristalliser dans ces dissolvants sont demeurés sans résultat. On s'est borné alors à chercher à le purifier. Dans ce but, on l'a dissous dans la potasse aqueuse, et l'on a ajouté peu à peu des fragments de potasse caustique. Il s'est déposé alors des masses

brunes visqueuses. Ce traitement a été continué jusqu'à ce qu'un nouveau fragment de potasse caustique ne donne plus rien. On a alors filtré et traité le filtrat par l'acide chlorhydrique. Ce mélange n'ayant donné aucun précipité, même après 24 heures, on peut conclure que ce procédé ne permet pas de dédoubler l'acide laricopinique brut, et que cet acide paraît au contraire être précipité quantitativement par les alcalis forts.

C'est aussi en vain que l'on a essayé l'action de l'acétate de plomb en solution alcoolique sur la solution alcoolique de l'acide : ce sel ne donne aucun précipité. L'éther de pétrole ne paraît pas tout d'abord donner une dissolution complète, car, après des traitements répétés, il reste une masse brune visqueuse. Celle-ci a été dissoute dans l'éther et extraite au carbonate d'ammonium comme il a été dit plus haut. Les précipités obtenus étaient blancs et complètement solubles dans l'éther de pétrole. Cependant, les solutions de l'acide dans cet éther abandonnent à la longue un précipité jaunâtre, paraissant cristallin au microscope. On l'a purifié par redissolution dans l'éther et extraction au carbonate de sodium. On obtient ainsi une poudre blanche amorphe, qui a été soumise à l'analyse, après dessiccation sur de l'acide sulfurique concentré :

	1	2	3	Moyenne	Calculé pour $C^{21}H^{30}O^{3}$
C.	76,41	76,49	76,57	76,44	76,36
H.	9,28	9,35	9,39	9,31	9,09

Le titrage de l'acide brut a donné :

Titrage direct. — Indice d'acide : 175,8 ; 176,3 ; 177,9, 177,9 ; moyenne 176,97.

Titrage indirect. — Indice d'acide : 178,8 ; 178,0 ; 178,1 ; 177,9 ; moyenne 178,2.

Saponification à froid. — Indice de saponification : après 24 heures, 222,25 ; après 48 heures, 222,25 ; après 72 heures, 222,25 ; après 96 heures, 222,25 ; moyenne, 222,25.

Saponification à chaud. — Indice de saponification : après 1 heure, 220,8 ; après 2 heures, 236,9 ; après 3 heures, 251,0 ; après 4 heures, 262,9 ; moyenne 242,9.

L'acide est optiquement inactif. Il commence à suinter vers 75° et fond à 80°.

Il ne contient pas de méthoxyle.

Réactions de la cholestérine : 1° Réaction de Liebermann : rouge, violet, bleu, brun, brun jaunâtre ;

2° Réaction de Salkowski-Hesse : chloroforme incolore ; acide sulfurique jaune, sans fluorescence ;

3° Réaction de Salkowski : coloration inappréciable ;

4° Réaction de Mach : rougeâtre, vert, vert sale ;

5° Réaction de Hirschsohn : vert clair, bleuâtre, vert bleuâtre, bleu foncé, brun ;

6° Réaction de Tschugaeff : rouge rosé, avec fluorescence rappelant l'éosine.

Acide laricopinonique

B. *Extraction par le carbonate de sodium.* — Après épuisement par le carbonate d'ammonium, le carbonate de sodium, employé de la même façon, donne une masse floconneuse, d'abord jaunâtre, puis blanche, et qui, séchée, donne une poudre blanche amorphe, soluble dans les dissolvants énumérés plus haut. Par dissolution dans un mélange d'alcools éthylique et méthylique, on l'obtient sous forme cristallisée. Plusieurs recristallisations donnent ainsi des cristaux incolores fondant à 97°.

Nous avons nommé cet acide acide laricopinonique.

Les méthodes déjà décrites ne permettent pas de le dédoubler en deux composants. La potasse caustique le précipite totalement ; l'acétate de plomb en solution alcoolique diluée ne le précipite pas ; en solution concentrée, il le précipite. L'acide est optiquement inactif, comme le montre un essai fait en solution alcoolique à 5 %. Il ne contient pas de groupe méthoxyle. Sa solution alcoolique a une réaction faiblement acide.

Réactions de la cholestérine.— 1° Réaction de Liebermann : rouge, violet, bleu, brun rougeâtre, brun ;

2° Réaction de Salkowski-Hesse : chloroforme incolore, acide sulfurique brun jaunâtre, sans fluorescence ;

3° Réaction de Salkowski : pas de coloration appréciable ;

4° Réaction de Mach : rouge, rouge violacé, vert sale ;

5° Réaction de Hirschsohn : rouge pâle, jaune clair, vert, brunâtre passant au brun foncé ;

6° Réaction de Tschugeaeff : rougeâtre avec fluorescence rappelant l'éosine.

L'analyse élémentaire de l'acide desséché dans l'air sec a donné :

	1	2	3	Moyenne	Calculé pour $C^{20}H^{28}O^{4}$
C.	72,83	72,58	72,62	72,67	72,28
H.	8,87	8,79	8,69	8,77	8,43

La détermination de son poids moléculaire a été faite par la méthode de Beckmann, en employant l'acétone comme dissolvant (Point d'ébullition du dissolvant, 56° ; constante, 16°,941) :

1	2	3	4	5	Moyenne	Calculé pour $C^{20}H^{28}O^4$
343	342	311	301	299	319	332

On voit que ces résultats concordent assez bien avec la formule $C^{20}H^{28}O^4$.

Maly, qui a soumis diverses résines à l'analyse, employait, pour isoler les acides résiniques qu'elles contiennent, un procédé consistant à les traiter par l'alcool à 70°, jusqu'à ce que celui-ci cesse d'y dissoudre de nouvelles matières. Nous avons appliqué ce procédé à l'étude du baume résineux du Pin laricio: mais il ne nous a pas été possible d'obtenir de la sorte un acide ayant un point de fusion constant. Bien que nous lui ayons fait subir 15 recristallisations dans l'alcool éthylique, la substance ainsi obtenue, chauffée très doucement sur une flamme petite et régulière, a commencé à suinter vers 86°, à fondre vers 99° et n'a été complètement fondue que vers 108°-110°; résultat d'où l'on peut conclure que cette substance est un mélange. Son analyse donne du reste des nombres qui concordent mal avec la formule de l'acide laricopinonique :

	1	2	3	Moyenne
C.	72,01	71,80	71,77	71,86
H.	8,56	8,70	8,80	8,69

Ils sont néanmoins assez voisins de ceux qui correspondent à l'acide laricopinonique, pour que l'on puisse conclure qu'ils viendraient se confondre avec eux, si l'on renouvelait pendant assez longtemps les recristallisations dans l'alcool. La méthode de Maly n'est donc pas à recommander pour la séparation des deux acides de la résine du pin laricio.

Sels de l'acide laricopinonique

1° *Sel de potassium.* — Nous avons dissous l'acide laricopinonique dans un mélange de deux tiers d'alcool absolu et d'un tiers d'éther, et nous avons ajouté à cette dissolution un peu de carbonate de potassium solide. La saturation de l'acide est accompagnée de l'apparition d'une coloration brune. Nous avons chauffé pendant 17 heures au réfrigérant à reflux et au bain-marie, puis nous avons filtré pour séparer le carbonate non attaqué. Le liquide clair, mais brun, ainsi obtenu abandonna dans le vide des masses brunes amorphes, qui ne purent, dès lors, être employées pour le dosage du métal.

Comme on l'a dit plus haut, la solution alcoolique de l'acide est quantitativement précipitable par addition de petits fragments de potasse caustique. Le précipité ainsi obtenu, débarrassé de l'excès d'alcali par filtration à la trompe, a été dissous et mis à cristalliser, une portion dans un mélange à parties égales d'alcools éthylique et méthylique, l'autre dans l'alcool éthylique pur. On n'a obtenu ainsi que des masses brunes, visqueuses, qui, même après 3 semaines de repos, n'ont donné aucune apparence de cristallisation visible au microscope.

Enfin nous avons fait encore un troisième essai, en saturant exactement la solution alcoolique avec la lessive alcaline demi-normale, et abandonnant le tout à l'évaporation spontanée. Mais ce procédé n'a donné, lui aussi, qu'un résultat négatif ; nous n'avons obtenu ainsi que des résidus huileux et bruns, trop impurs pour l'analyse.

Nous avons donc dû nous contenter de déterminer par titration la quantité de métal alcalin fixée par l'acide laricopinonique. Nous avons constaté ainsi que 100 grammes de cet acide fixent 12,52 gr. de potassium ; calculé : 11,75 gr. de potassium pour la formnle $C^{20}H^{27}KO^4$.

2° *Sel d'argent.* — Le sel d'argent s'obtient en traitant une solution alcoolique d'acide laricopinonique par un excès de solution alcoolique de nitrate d'argent ; on ajoute ensuite, goutte à goutte, une solution alcoolique très étendue d'ammoniac. Le sel d'argent se précipite sous forme de volumineux flocons blancs, que l'on recueille, qu'on lave à l'eau distillée pour séparer l'excès de nitrate d'argent, et que l'on dessèche. Ces opérations doivent être faites très rapidement, car le sel d'argent se décompose facilement en passant du blanc au violet, puis finalement au noir. Il est insoluble dans l'alcool, le chloroforme et l'éther; il est au contraire très soluble dans l'ammoniaque.

Pour y doser l'argent, nous l'avons incinéré dans un creuset de porcelaine ; après une forte calcination, le métal a été dissous dans l'acide nitrique, précipité par l'acide chlorhydrique et pesé à l'état de chlorure.

On a trouvé ainsi : 24,17 °/₀ d'argent ; calculé pour la formule $C^{20}H^{27}AgO^4$, 24,77 °/₀.

3° *Sel de plomb.* — Le sel de plomb s'obtient en précipitant une solution alcoolique d'acide laricopinonique par une solution concentrée d'acétate de plomb. Il se fait un volumineux précipité blanc, qu'on lave sur un filtre jusqu'à élimination de l'excès d'acétate, et que l'on dessèche. Il est insoluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et l'eau.

Son analyse a été faite par incinération, attaque du résidu par l'acide azotique, précipitation par l'acide sulfurique, élimination de l'excès d'acide par volatilisation et pesée du sulfate de plomb.

On a trouvé ainsi 23,90 °/₀ de plomb ; calculé pour $(C^{20}H^{27}O^4)^2Pb$, 23,82 °/₀ de plomb.

4° *Sel de baryum.* — Le sel de baryum a été obtenu en précipitant la solution alcoolique de l'acide par une solution récente d'hydrate de baryum. On obtient ainsi des flocons blancs qu'on lave et qu'on dessèche. Ils sont insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, ainsi que dans le chloroforme bouillant.

Le baryum a été dosé dans ce sel à l'état de sulfate. Trouvé : 17,13 °/₀ de baryum ; calculé pour $(C^{20}H^{27}O^4)^2Ba$, 17,43 °/₀ de baryum.

Titration de l'acide laricopinonique. — Indice d'acide direct : 182,8 ; 180,9 ; 179,9 ; 180,7 ; moyenne 181,07.

Indice d'acide indirect : 185,9 ; 183,6 ; 185,9 ; 186,4 : moyenne 185,45.

Indice de saponification à froid : après 24 heures, 199,6 ; après 48 heures, 199,6 ; après 72 heures, 221,5 ; après 96 heures, 221,5 ; moyenne, 210,05.

Indice de saponification à chaud : après 1 heure, 259,3 ; après 2 heures, 260,5 ; après 3 heures, 267,6 ; après 4 heures, 242,7 ; moyenne, 257,2.

Essais d'acétylation. — Nous avons essayé en vain de produire un dérivé acétylé de l'acide laricopinonique, en traitant cet acide par l'anhydride acétique et l'acétate de sodium sec. Nous n'avons pas été plus heureux en employant le chlorure d'acétyle en tube scellé, ainsi qu'en essayant de former un dérivé benzoïque par la méthode de Schotten-Baumann. Les produits de ces diverses opérations possédaient, en effet, le même point de fusion et les mêmes solubilités que le produit primitif.

C. *Extraction par la potasse caustique à 1 0/0.* — La solution de carbonate de sodium ne prenant plus rien à la solution éthérée du baume, nous avons recherché, au moyen d'une solution de potasse caustique à 1 0/0, si celle-ci contenait encore un autre acide. Cette solution n'ayant rien dissous, la solution éthérée ne contenait plus que le résène et l'huile essentielle.

Distillation sèche des acides résiniques

Comme nous l'avons déjà dit, les extractions au moyen du carbonate d'ammonium à 1 0/0 prennent beaucoup de temps ; nous avons donc fait une solution éthérée de 400 grammes du baume, en vue de séparer en bloc la totalité des acides résiniques par un alcali plus énergique que les carbonates d'ammonium ou de sodium, par exemple par la potasse caustique. Nous avons employé ce dernier réactif en solution à 1 0/0, en opérant comme nous l'avons dit pour les extractions au carbonate d'ammonium. Dès la sixième opération, la solution alcaline ne dissolvait presque plus rien ; la septième extraction a suffi pour épuiser complètement la solution éthérée. Le poids total des précipités ainsi obtenus a été, après lavage et dessiccation, de 236 grammes. Une partie de ce produit a été soumise à la distillation sèche, dans une cornue munie d'un thermomètre.

Jusqu'à 150°, il passe des produits huileux, d'un brun jaunâtre ; les fractions ultérieures sont de plus en plus foncées et visqueuses, jusqu'à 320°, où la distillation s'arrête. Les fractions ainsi obtenues ont été réunies, dissoutes dans l'éther et desséchées par quelques jours de contact avec du chlorure de calcium. Après élimination de l'éther, le résidu, brun noirâtre et liquide, fut traité, d'après Ciamician (*Berichte*, t. XI, p. 269), par le sodium métallique, en chauffant pendant 5 heures au réfrigérant à reflux. Après séparation du sodium, le liquide fut soumis une fois encore à la distillation fractionnée.

Au-dessous de 150°, il passa une essence claire et limpide, très mobile, à odeur terpénique.

De 150° à 200° passe un liquide jaune, moins fluide que le précédent.

Entre 200° et 250°, le distillat devient plus épais, plus noir, très fluorescent, analogue aux produits de la distillation sèche de la résine brute.

La distillation a été poussée jusqu'à 320°, le distillat devenant de plus en plus épais et foncé.

La fraction fluorescente, passant de 200° à 250°, a laissé déposer, par le repos, de petits cristaux foliacés. Ceux-ci ont été recueillis par décantation, séchés sur du papier à filtres, et recristallisés à plusieurs reprises dans l'alcool chaud ; les cristaux obtenus finalement fondaient à 98°5, et donnaient à l'analyse :

		Calculé pour $C^{18}H^{18}$
C	92,11 0/0	92,30 0/0
H	7,51 »	7,69 »

Ils fournissaient avec l'acide picrique une combinaison fondant à 123°. Toutes ces données montrent que ces cristaux sont certainement des cristaux de rétène.

Tschirch et Koritschoner, dans la distillation sèche de la résine du Pinus Palustris (1), et Tschirch et Studer, en soumettant au même traitement les acides résiniques de la colophane (2), ont obtenu aussi du rétène. C'est en partant de ces faits que Tschirch a émis l'hypothèse que les acides résiniques des conifères sont des dérivés d'un rétène hydrogéné.

Résène

Après épuisement complet de la solution éthérée du baume par la potasse caustique à 1 0/0, on a effectué plusieurs lavages à l'eau pour le débarrasser de l'alcali resté adhérent. On a ensuite éliminé l'éther par distillation, et soumis le résidu à la distillation dans un courant de vapeur, en présence d'un peu de carbonate de potassium, pour séparer l'huile essentielle. Après cinq mois de distillation renouvelée tous les jours, l'eau distillée a fini par passer claire, dénotant l'élimination complète de l'essence. Il restait alors dans la cornue une masse brun foncé, pas tout à fait dure, qui, pétrie dans l'eau courante, se transforme en une masse solide pulvérisable. Ce corps résiste aux alcalis, à chaud comme à froid ; c'est donc un résène. Par dissolution dans l'alcool éthylique, digestion sur du noir animal et reprécipitation par l'eau acidulée, il passe du brun foncé au jaune brun, mais sans atteindre un degré de pureté suffisant pour l'analyse.

Ce résène, que nous avons nommé Laricopinorésène, est soluble dans les alcools méthylique et éthylique, l'éther, l'éther acétique, le chloroforme, l'éther de pétrole, l'acide acétique, l'acétone, et, à

(1) *Moniteur Scientifique*, t. XVIII, p. 434 ; 1er juin **1904**.
(2) *Moniteur Scientifique*, t. XVIII, p. 578 ; 1er août **1904**.

chaud, dans une solution d'hydrate de chloral à 80 %. Nous n'avons pu le faire cristalliser dans aucun de ces dissolvants. Il forme 2 % du baume étudié.

Huile essentielle

L'huile essentielle obtenue dans la distillation aqueuse a été dissoute dans l'éther, desséchée sur du chlorure de calcium, puis débarrassée d'éther par distillation. C'est un liquide incolore, très mobile, d'une odeur agréable de térébenthine, de goût aromatique, un peu brûlant ; soluble dans l'éther, l'alcool éthylique, l'alcool méthylique, le benzol, le sulfure de carbone, l'éther acétique, l'éther de pétrole. Il bout de 154° à 164°, la majeure partie passant de 155° à 160°. Densité, 0,872. Rendement, 35 %.

Résultats généraux et composition quantitative

Le baume résineux du Pin laricio Poiret est formé des constituants suivants :

I. Deux acides résiniques, l'un amorphe, l'autre cristallin : Acide laricopinique, $C^{21}H^{30}O^{3}$, amorphe, extrait par agitation au carbonate d'ammonium ; Acide laricopinonique, $C^{20}H^{28}O^{4}$, cristallin, extrait par agitation au carbonate de sodium.

II. Une huile essentielle, très difficile à séparer des corps résineux.

III. Un résène, sans action aucune sur les alcalis.

IV. Une petite quantité de substance amère, d'eau et d'impuretés.

Quantitativement, sa composition est la suivante :

Composants solubles dans les alcalis (59 %)	Dans le carbonate d'ammonium . . .	25 %
	» de sodium	34 »
Composants insolubles dans les alcalis (37 %)	Huile essentielle	35 »
	Résine	2 »
Eau, substance amère et impuretés		3 à 4 »

Partie botanique

Notre étude a porté sur une branche de Pinus laricio Poir. qui nous a été envoyée par M. le Conseiller Vogt, grâce à la bienveillance du Dr Mitlacher, assistant à l'Institut pharmacologique de Vienne.

Comme nous l'a indiqué le Dr Mitlacher, cette branche provenait d'un arbre jeune, non encore gemmé de Vorderbrühl près Vienne.

Les aiguilles ont 12 centimètres de long et un millimètre de large ; leur section est plan-convexe. Les cellules épidermiques sont très fortement épaissies, les stomates sont très enfoncés, avec grand vestibule. L'hypoderme consiste dans une série de petites cellules ; il s'y adosse de petits faisceaux fibreux isolés, qui deviennent plus forts dans les angles. Les cellules mésophylliennes montrent les dédoublements caractéristiques de la membrane. La feuille contient jusqu'à neuf canaux sécréteurs, parmi lesquels deux seulement, ceux des angles, atteignent le sommet ; cinq seulement atteignent la base, les deux angles et trois des faces dorsales ; les autres sont plus courts. Les planches de Stempowski (*Schweiz, Wochenschr. f. Chem. u. Pharm.*, 30 mai **1903**), par suite d'une interversion de figures, indiquent à tort comme faite au milieu de la feuille une coupe faite en réalité près du sommet.

La tige a une section circulaire. A l'état jeune, elle est recouverte seulement d'un épiderme et d'un hypoderme scléreux. Avec l'âge, il apparaît sous cette couche un périderme, qui se termine intérieurement par un phellogène et tend à devenir scléreux. L'écorce crevassée apparaît relativement assez tôt et détermine le décollement de l'écorce primaire, qui ne tarde pas à tomber. Cette dernière est formée tout d'abord de cellules collenchymateuses, à parois très épaisses, puis d'un tissu parenchymateux plus mou, dont les cellules ont parfois une teinte brune, et au milieu desquelles sont situés de nombreux canaux sécréteurs schizogènes. L'écorce secondaire possède une structure assez régulière. Ses cellules sont en série radiale, régulièrement disposées. Quelques-unes sont brunes, de sorte que toute l'écorce secondaire paraît tachetée de brun. Quelques-unes de ces cellules brunes contiennent des cristaux d'oxalate, inclus dans la masse brune et de forme régulière. L'écorce secondaire est traversée par des par des rayons médullaires, dont les cellules ont une cavité assez large. Le bois est très développé, les couches annuelles sont très visibles, et l'on y trouve des canaux résineux dont le diamètre reste inférieure à celui des canaux résineux de l'écorce. Ces canaux sont répandus dans toute la section du bois, mais ils sont particulièrement abondants dans les couches internes, et surtout dans la zone périmédullaire. La moelle est formée principalement de cellules à parois minces, dont quelques-unes possèdent un contenu brun.

Si l'on compare les ramilles retirées de la résine étudiée plus haut avec des rameaux de même grosseur du Pinus laricio, on constate aisément leur identité. De même les aiguilles contenues dans cette résine sont anatomiquement identiques à celles du Pinus laricio, de sorte qu'il n'y a pas à douter que la résine étudiée ne provienne effectivement du Pinus laricio Poiret.

Note complémentaire.

Par **M. Tschirch.**

Ayant extrait de la résine des conifères un grand nombre d'acides résiniques, nous rassemblons ici les résultats obtenus, pour voir si leur comparaison conduit à des lois régulières :

Noms	Point de fusion	Composition		Formule	Indice d'acide direct	Indice de saponification à chaud
		C %	H %			
Acides isolés au moyen du carbonate d'ammonium						
(*) Acide picipimarinique	130-135	73,50	10,25	$C^{12}H^{20}O^2$	286,60	288,00
(*) » mancopalinique	175	68,44	8,37	$C^8H^{12}O^2$	397,60	397,60
(*) » mancopalénique	100-105	67,80	9,71	$C^8H^{14}O^2$	392,00	392,00
» palabiénique	110	75,30	9,34	$C^{13}H^{20}O^2$	187,99	235,50
(*) » kaurinique	192	71,95	9,25	$C^{10}H^{16}O^2$	330,40	334,60
(*) » canadinique	135-136	77,33	11,95	$C^{19}H^{34}O^2$	191,82	191,80
(*) » piceapimarinique	130-132	75,13	9,38	$C^{13}H^{20}O^2$	261,91	262,13
(*) » pimarinique	118-119	75,77	10,02	$C^{14}H^{22}O^2$	251,94	255,27
» abiénique	114-115	74,94	9,25	$C^{13}H^{20}O^2$	176,40	257,60
» laricopinique	75- 80	76,36	9,09	$C^{21}H^{30}O^3$	176,97	242,90
» α-abiétique	155	78,86	9,62	$C^{19}H^{28}O^2$	176,40	245,80
» β-abiétique	158	78,95	9,54	$C^{19}H^{28}O^2$	173,60	189,00
» belziabiénique	113-115	75,00	9,32	$C^{13}H^{20}O^2$	182,28	255,00
Acides isolés au moyen du carbonate de sodium						
(*) Acide α-mancopalolique	85-90	70,35	10,63	$C^{10}H^{18}O^2$	325,50	330,40
(*) » β-mancopalolique	83-88	70,39	10,46	$C^{10}H^{18}O^2$	322,50	330,00
» α-palabiétinolique	90-95	77,42	9,59	$C^{16}H^{24}O^2$	193,76	311,92
» β-palabiétinolique	90-95	77,22	9,53	$C^{16}H^{24}O^2$	190,40	299,04
(*) » α-kaurolique	81-83	73,41	10,14	$C^{12}H^{20}O^2$	279,30	282,00
(*) » β-kaurolique	85-87	73,27	10,11	$C^{12}H^{20}O^2$	278,10	283,40
(*) » sylvéolique	138	76,17	9,28	$C^{14}H^{20}O^2$	223,60	227,70
» canadolique	143-145	79,22	9,74	$C^{19}H^{28}O^2$.	191,85	328,38
» laricinolique	147-148	79,35	9,74	$C^{20}H^{30}O^2$	190,40	395,92
» abiétolique	145-153	79,88	9,57	$C^{20}H^{28}O^2$	189,00	350,00
» laricopinonique	97	72,28	8,43	$C^{20}H^{28}O^4$	181,07	257,20
(*) » γ-abiétique	153-154	79,05	9,77	$C^{19}H^{28}O^2$	182,00	183,40
(*) » pimarique	144-146	79,43	9,95	$C^{20}H^{30}O^2$	185,66	185,97
(*) » picéapimarique	144-145	79,46	9,95	$C^{20}H^{30}O^2$	192,02	191,01
» palabiétique	153-154	79,10	9,89	$C^{19}H^{28}O^2$ (1)	182,00	320,88
» α-abiétinolique	95- 96	77,34	9,55	$C^{16}H^{24}O^2$	218,40	285,60
» β-abiétinolique	93- 94	77,15	9,44	$C^{16}H^{24}O^2$	217,00	266,00
» α-larinolique	80- 81	78,90	9,72	$C^{18}H^{26}O^2$	198,80	316,40
» β-larinolique	85- 86	78,67	9,68	$C^{18}H^{26}O^2$	196,00	302,40
(*) » α-canadinolique	95	78,55	10,59	$C^{19}H^{30}O^2$	199,89	200,70
(*) » β-canadinolique	95	78,64	10,59	$C^{19}H^{30}O^2$	197,79	198,88
(*) » α-picéapimarolique	95	79,79	11,65	$C^{25}H^{44}O^2$	165,62	165,53
(*) » β-picéapimarolique	94	79,55	11,69	$C^{25}H^{44}O^2$	165,08	165,31
(*) » α-pimarolique	90-91	78,73	9,65	$C^{18}H^{26}O^2$	195,91	195,32
(*) » β-pimarolique	89-96	78,81	9,57	$C^{18}H^{26}O^2$	196,44	198,85
(*) » α-silvinolique	< 100	75,82	10,97	$C^{15}H^{26}O^2$	229,60	233,00
(*) » β-silvinolique	< 100	75,01	10,90	$C^{14}H^{24}O^2$	243,60	250,60
(*) » α-picipimarolique	95- 96	78,23	10,38	$C^{18}H^{28}O^2$	200,00	200,00
(*) » β-picipimarolique	93- 94	78,56	10,30	$C^{18}H^{28}O^2$	205,50	207,00
» beljiabiétique	153-154	79,26	9,83	$C^{19}H^{28}O^2$ (1)	182,00	333,20
» α-beljiabiétinolique	95- 96	77,69	9,83	$C^{16}H^{24}O^2$	210,00	274,40
» β-beljiabiétinolique	95- 96	77,67	9,85	$C^{16}H^{24}O^2$	210,00	257,00

Les acides dont le nom est précédé du signe (*) n'ont pas d'indice d'éther.
(1) Tschirch et Koritschoner adoptent la formule $C^{20}H^{30}O^2$.

Comme le montre le tableau ci-dessus, il y a aussi bien parmi les acides séparés au moyen du carbonate d'ammonium que parmi ceux que l'on sépare au moyen du carbonate de sodium, des acides donnant un indice d'éther et des acides n'en donnant point.

Le type des acides donnant un indice d'éther est l'acide α-abiétique, et leur groupe peut être appelé le *groupe abiétique*. Il comprend :

Acide α-abiétique	Acide palabiétique	Acide canadolique
» β-abiétique	» α-palabiétinolique	» laricinolique
» abiénique	» β-palabiétinolique	» laricopinonique
» beljiabiénique	» abiétolique	» α-larinolique
» palabiénique	» α-abiétinolique	» β-larinolique
» laricopinique	» β-abiétinolique	

Ces acides proviennent surtout des conifères américains et de leurs produits : colophane d'Amérique, résine du Pinus palustris, de l'Abies canadensis ; également du sapin de Sibérie (abies sibirica), du sapin blanc (abies pectinata), du mélèze (larix decidua), du pin noir (pinus laricio). Ils cristallisent le plus souvent en tables et en feuillets.

Classés d'après leur teneur en carbone, ils se groupent de la façon suivante :

Acide abiénique . .	$C^{13}H^{20}O^{2}$	Acide α-abiétinolique . .	$C^{16}H^{24}O^{2}$	Acide beljiabiétique. .	$C^{19}H^{28}O^{2}$
» beljiabiénique .	$C^{13}H^{20}O^{2}$	» β-abiétinolique . .	$C^{16}H^{24}O^{2}$	» palabiétique . .	$C^{19}H^{28}O^{2}$
» palabiénique .	$C^{13}H^{20}O^{2}$	» α-beljiabiétinolique.	$C^{16}H^{24}O^{2}$	» canadolique . .	$C^{19}H^{28}O^{2}$
Acide α-abiétique . .	$C^{19}H^{28}O^{2}$	» β-beljiabiétinolique.	$C^{16}H^{24}O^{2}$	Acide laricinolique . .	$C^{20}H^{30}O^{2}$ ou $C^{19}H^{28}O^{2}$
» β-abiétique . .	$C^{19}H^{28}O^{2}$	» α-palabiétinolique .	$C^{16}H^{24}O^{2}$	» abiétolique . .	$C^{20}H^{28}O^{2}$
Acide laricopinique .	$C^{21}H^{30}O^{3}$	» β-palabiétinolique .	$C^{16}H^{24}O^{2}$	» laricopinonique.	$C^{20}H^{28}O^{4}$
		Acide α-larinolique . . .	$C^{18}H^{26}O^{2}$		
		» β-larinolique . . .	$C^{18}H^{26}O^{2}$		

Ce groupe présente de nombreux cas d'homologie et d'isomérie, et il est visible que les acides qu'il contient sont étroitement apparentés.

Le *groupe pimarique*, groupe des acides sans indice d'éther, et dont le type est l'acide pimarique, comprend :

Acide pimarinique	Acide pimarique	Acide α silvinolique
» picipimarinique	» picéapimarique	» β-silvinolique
» piceapimarinique	» α-pimarolique	» α-canadinolique
» kaurinique	» β-pimarolique	» β canadinolique
» canadinique	» α-picipimarolique	» γ abiétique
» mancopalinique	» β-picipimarolique	» α-kaurolique
» mancopalénique	» α-piceapimarolique	» β-kaurolique
	» β piceapimarolique	» α-mancopalolique
	» silvéolique	» β mancopalolique

Ces acides proviennent des familles Picea et Dammara, ainsi que de la résine du Pin silvestre et de celle du Pin maritime.

Ils cristallisent généralement en concrétions dures, à moins qu'ils ne soient amorphes. Ils se classent comme il suit au point de vue de leur teneur en carbone :

(1) Acide mancopalinique.	$C^{8}H^{12}O^{2}$	Acide α-mancopalolique.	$C^{10}H^{18}O^{2}$	Acide α-picipimarolique.	$C^{18}H^{28}O^{2}$
» mancopalénique.	$C^{8}H^{14}O^{2}$	» β-mancopalolique.	$C^{10}H^{18}O^{2}$	» β-picipimarolique.	$C^{18}H^{28}O^{2}$
(1) » kaurinique . .	$C^{10}H^{16}O^{2}$	Acide α-kaurolique . .	$C^{12}H^{20}O^{2}$	Acide γ-abiétique . . .	$C^{19}H^{28}O^{2}$
(1) » picipimarinique.	$C^{12}H^{20}O^{2}$	» β-kaurolique . .	$C^{12}H^{20}O^{2}$	Acide α-canadinolique .	$C^{19}H^{30}O^{2}$
(2) » piceapimarinique	$C^{13}H^{20}O^{2}$	Acide sylvéolique . . .	$C^{14}H^{20}O^{2}$	» β-canadinolique .	$C^{19}H^{30}O^{2}$
(2) » pimarinique . .	$C^{14}H^{22}O^{2}$	» β-silvinolique . .	$C^{14}H^{24}O^{2}$	Acide pimarique . . .	$C^{20}H^{30}O^{2}$
(1) » canadinique . .	$C^{19}H^{34}O^{2}$	» α-silvinolique . .	$C^{15}H^{26}O^{2}$	» picéapimarique .	$C^{20}H^{30}O^{2}$
Les acides marqués du signe (1) ou (2) sont les termes de 2 séries homologues.		Acide α-pimarolique . .	$C^{18}H^{26}O^{2}$	Acide α-picéapimarolique.	$C^{25}H^{44}O^{2}$
		» β-pimarolique . .	$C^{18}H^{26}O^{2}$	» β-picéapimarolique.	$C^{25}H^{44}O^{2}$

Il est visible que les acides de ce groupe sont, eux aussi, étroitement apparentés les uns aux autres, comme le montre la fréquence des isoméries et homologies qu'on y rencontre.

Il est à remarquer que presque tous ces acides possèdent 2 atomes d'oxygène dans leur molécule ; ils pourraient donc contenir soit un carboxyle, soit deux hydroxyles ; mais comme ils ne fixent qu'un seul atome de métal quand on les sature par un alcali, il en résulte que ce sont des acides monobasiques.

Il est relativement assez rare qu'un même baume résineux contienne à la fois des acides à indice d'éther et des acides sans indice d'éther ; c'est cependant le cas pour la colophane d'Amérique et le baume du Canada. Le plus souvent, les acides résiniques d'un même baume appartiennent tous, soit au groupe pimarique, soit au groupe abiétique. Il paraît y avoir une certaine régularité dans les relations entre ces groupes d'acides et les familles de plantes d'où ils proviennent : par exemple, une térébenthine, dont les acides sont du groupe abiétique, provient du genre Abies ou des conifères d'Amérique, et non du genre Picea ou des Conifères de l'Asie méridionale.

Quant à l'explication de cet indice d'éther, j'ai déjà indiqué ailleurs qu'il ne peut s'agir ici d'une saponification d'éthers-sels ou d'un dédoublement d'éthers-oxydes, mais seulement de la fixation de nouvelles quantités d'alcali, à l'ébullition. Je n'ai pu jusqu'à présent expliquer en détail le mécanisme de cette fixation : de nouvelles recherches permettront peut-être de faire la lumière sur ce point.

Dans les tableaux qui précèdent, les acides pimarique et abiétique sont représentés respectivement par les formules $C^{20}H^{30}O^2$ et $C^{19}H^{28}O^2$. Je ne suis pas, à l'heure actuelle, en état de dire si cette différence est bien conforme à la réalité. Les données de l'analyse élémentaire et les déterminations du poids moléculaire, — malgré leur nombre, qui est considérable, — ne donnent pas à cet égard de certitude. Les nombres calculés relatifs aux deux formules :

	$C^{19}H^{28}O^2$	$C^{20}H^{30}O^2$
C	79,16 %	79,47 %
H	9,72 »	9,93 »

sont, en effet, trop voisins, en égard aux erreurs d'expérience, pour qu'on puisse tirer des analyses une conclusion définitive. Je considère donc comme possible que l'acide abiétique (et avec lui ses isomères, les acides palabiélique et Beljiabiétique) soit, non pas homologue, mais isomère de l'acide pinsarique.

Contribution à l'étude de l'acide abiétique

Par le Dr **Franz Koritschoner**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, XX, 641 ; **1907**).

Bien que l'acide abiétique, constituant principal de la colophane, ait été fréquemment l'objet de recherches pendant ces dernières années, on n'est pas encore arrivé à s'entendre complètement sur sa formule empirique et sur la nature de son caractère acide. Depuis la publication du travail de Mach (1), la formule $C^{19}H^{28}O^2$ a été admise comme exacte ; puis Fahrion (2), en de très intéressants travaux, a été conduit à rejeter la formule de Mach et à préconiser la formule $C^{20}H^{30}O^2$. Fahrion, en outre, considère l'acide abiétique comme possédant à un haut degré le caractère d'un acide carboxylique, répondant ainsi à une question que Tschirch avait laissée ouverte ; ce dernier (3) vient à son tour d'admettre l'existence, dans ce corps, d'un groupe carboxyle.

Il serait trop long d'indiquer ici tous les travaux publiés et toutes les hypothèses émises sur ce sujet, et je me bornerai à signaler très rapidement les plus importantes parmi les idées émises. Outre Fahrion, l'étude de l'acide abiétique, dans ces dernières années, a été faite par Tschirch, Studer, Easterfield et Bagley, Endemann, Lévy, Klason et Kœhler. Tschirch admettait d'abord pour l'acide abiétique la formule $C^{19}H^{28}O^2$; mais, à la suite de nouvelles recherches (4), il a considéré comme possible que cet acide fût isomère de l'acide pimarique, dont la formule est $C^{20}H^{30}O^2$; c'est là une concession aux partisans de la formule $C^{20}H^{30}O^2$. Studer (5) accepte pour des acides α-, β-, et γ abiétiques la formule $C^{19}H^{28}O^2$. Easterfield et Bagley (6) préfèrent aussi la formule de Mach, cependant Easterfield m'a informé par lettre qu'il considérait aussi la formule $C^{20}H^{30}O^2$ comme possible. Endemann (7), dont les recherches ont porté principalement sur la constitution de l'acide abiétique, admet la formule $C^{19}H^{28}O^2$, tandis que Lévy (8), ainsi que Klason et Kœhler (9) acceptent la formule $C^{20}H^{30}O^2$. J'ai moi-même, dans un travail antérieur (10) admis cette dernière formule, à la suite de mesures titrimétriques et de l'étude des sels de l'acide abiétique, bien que les résultats de l'analyse élémentaire fussent peu probants à cet égard ; la matière analysée était peut être un peu oxydée, de sorte que les nombres obtenus ne concordaient bien avec aucune des deux formules (11).

La divergence de ces résultats m'a conduit à reprendre de nouveaux essais sur le même sujet. J'ai opéré sur deux échantillons d'acide abiétique : l'un A, préparé par la méthode de Maly (12), et fondant à 153°-154° ; l'autre B, que j'ai dû à l'obligeance de M. le Dr P. Levy, et qui avait été préparé par le procédé de Easterfield et Bagley et de Levy ; après plusieurs recristallisations dans l'alcool méthylique, il fondait à 179°.

Avant toute autre étude, j'en ai fait l'analyse élémentaire et j'en ai mesuré l'acidité :

---

(1) *Monatshefte*, t. XIV, p. 186 (**1893**) et t. XV, p. 627 (**1894**). — Voir aussi *Moniteur Scientifique*, t. XVI, p. 358 ; 1er mai **1902**.
(2) *Moniteur Scientifique*, t. XVII, p. 349 ; 1er mai **1903**.
(3) Die Harze und die Harzbehälter.
(4) *Archiv. der Pharmacie*, t. CCXLI, p. 588 (**1903**). C'est le Mémoire traduit ci-dessus.
(5) *Moniteur Scientifique*, t. XVIII, p. 578 ; 1er août **1904**.
(6) *Moniteur Scientifique*, t. XX, p. 357 ; 1er mai **1906**.
(7) *Moniteur Scientifique*, t. XX, p. 362 ; 1er mai **1906**.
(8) *Moniteur Scientifique*, t. XX, p. 367 ; 1er mai **1906**.
(9) *Moniteur Scientifique*, t. XXI, p. 466 ; 1er juillet **1907**.
(10) *Moniteur Scientifique*, t. XVIII, p. 434 ; 1er juin **1904**.
(11) Depuis la fin de mon travail, il a paru un mémoire de Vesterberg (*Moniteur Scientifique*, t. XXI, p. 475 ; 1er juillet **1907**) dans lequel l'auteur préconise aussi la formule $C^{20}H^{30}O^2$.
(12) *Sitzungsberichte d. Akad. der Wissensch.*, Vienne, t. XLIV, p. 121 ; **1861**.

	Trouvé				Calculé	
	Echantillon A		Echantillon B		$C^{19}H^{28}O^2$	$C^{20}H^{30}O^2$
	1	2	1	2		
C.	79,14	79,35	79,53	79,39	79,16	79,47
H	9,66	9,70	9,74	9,77	9,73	9,93

Ces nombres ne permettent aucune conclusion positive relativement au choix à faire entre les deux formules ; en revanche, le titrage donne une indication tout à fait favorable à la formule $C^{20}H^{30}O^2$. Elle a été faite avec une soude N/10, exempte de carbonate, préparée par le procédé de Küster [1], en employant comme indicateur la phtaléine du phénol.

1. 0,6546 gr. d'acide A, dissous dans 50 centimètres cubes d'acool, exige 21,50 c. c. de soude N/10 = 7,54 °/₀ de Na.

2. 0,5640 gr. d'acide B, dissous dans 50 centimètres cubes d'alcool, exige 18,60 cc. de soude N/10 = 7,58 °/₀ de Na.

La formule $C^{19}H^{28}O^2$ exige, pour un sel monosodique, 7,98 °/₀ de Na.

La formule $C^{20}H^{30}O^2$ exige, pour un sel monosodique, 7,61 °/₀ de Na.

Pour établir d'autres preuves à l'appui de la formule $C^{20}H^{30}O^2$, j'ai eu recours aux méthodes physico-chimiques, et notamment à la mesure des conductibilités électriques [2], récemment employée avec succès par Rōmer [3] dans le cas d'un grand nombre de combinaisons aromatiques oxyhydrilées. Je l'ai appliquée principalement à la solution des deux problèmes ci-après :

1° L'acide abiétique correspond-il à la formule $C^{19}H^{28}O^2$ ou à la formule $C^{20}H^{30}O^2$?

2° L'oxygène que contient cet acide est-il sous forme de deux hydroxyles ou d'un carboxyle ?

Pour appliquer cette méthode, j'ai déterminé la conductibilité des solutions obtenues par neutralisation progressive de l'acide au moyen d'une solution de soude N/10, obtenue par le procédé rappelé plus haut. J'ai opéré dans un vase à conductibilité clos, où l'air ne pouvait pénétrer, et muni d'un agitateur ainsi que d'une disposition permettant de faire les titrages à l'intérieur. Le tout était maintenu, dans un thermostat à la température constante de 25°. Les mesures de conductibilité ont été faites par la méthode de Kohlrausch. Cette méthode est basée sur le fait, depuis longtemps connu, que les vitesses de migration des ions H et OH dépassent celles de tous les autres ions. D'après cela, dans la neutralisation d'un acide fort, on doit observer une diminution de conductibilité jusqu'à un point déterminé, parce que les ions OH de la liqueur alcaline et les ions H de l'acide, se déplaçant avec des vitesses à peu près égales, se combinent en donnant de l'eau peu ou point dissociée, tandis que les ions du sel neutre se déplacent beaucoup moins vite. Lorsque la neutralité est atteinte, une nouvelle addition d'alcali fournit des ions OH libres, et la conductibilité doit croître en conséquence. Le minimum de la conductibilité fournit donc l'indication nette du point neutre.

S'il s'agit au contraire d'un acide faible, la conductibilité du sel neutre qu'il fournit ne peut plus être négligée, parce que les ions H de l'acide n'ont plus qu'une faible concentration. Les ions du sel neutres interviennent donc, et par suite la conductibilité va constamment en croissant. Le point neutre ne se manifeste, dans ce cas, que par un changement de sens de la courbe ascendante, c'est-à-dire par un point anguleux.

L'acide abiétique étant un acide faible, les valeurs de la conductibilité doivent croître constamment par neutralisation graduelle. C'est bien ce que confirme l'expérience.

Pour donner la preuve de la justesse de la formule $C^{20}H^{30}O^2$, j'ai fait deux séries de mesures : l'une, en pesant 1 millimolécule 0,302 gr. d'acide abiétique (supposé correspondant à la formule $C^{20}H^{30}O^2 = 302$), de l'échantillon A, fondant à 153°-154°, et de l'échantillon B, fondant à 179° ; l'autre en pesant 1 millimolécule 0,288 gr. d'acide abiétique (supposé correspondant à la formule $C^{19}H^{28}O^2 = 288$), également de l'échantillon A et de l'échantillon B.

Dans les expériences de la première série, le point anguleux s'est produit très nettement pour 10 centimètres cubes de lessive N/10 ajoutée ; au contraire, dans les expériences de la deuxième série, la neutralisation s'est manifestée à l'addition de 9,5 c. c. seulement, tandis qu'elle aurait dû se produire après addition de 10 centimètres cubes, si la formule de Mach eût été exacte. Dans ce second cas, le véritable poids moléculaire est fourni par la proportion :

$$288 : 9,5 = x : 10, \qquad \text{d'où } x = 303,$$

nombre qui ne diffère que de 1/3 °/₀ du nombre théorique 302 qu'exige la formule $C^{20}H^{30}O^2$.

Il est donc acquis par là que la formule de l'acide abiétique est bien $C^{20}H^{30}O^2$, et que la formule de Mach est fausse.

La netteté du point anguleux des courbes ainsi obtenues permet d'affirmer avec certitude la présence, dans l'acide abiétique, d'un groupe carboxyle ; ainsi se trouvent confirmés par moi, par une voie toute différente, les faits établis par Fahrion, Easterfield et Bagley, Endemann et Levy, et qui renversent l'hypothèse de Studers, partisan des groupes hydroxyle.

---

(1) *Z. f. anorg. Ch.*, t. XLI, p. 474 ; **1904**.
(2) Pour la bibliographie, voir Thiel, Schumacher et Roemer, *Berichte*, t. XXXVIII, p. 3860 ; **1895**.
(3) Expériences encore inédites.

En effet, par suite de l'hydrolyse, les combinaisons aromatiques hydroxylées donnent un point anguleux à peine perceptible. Pour montrer d'une façon effective que les groupes carboxyles manifestent des propriétés acides beaucoup plus fortes que les groupes hydroxyles aromatiques, et pour justifier les conclusions que l'on peut tirer à cet égard de l'existence d'un point anguleux très net dans la courbe des conductibilités des solutions progressivement neutralisées, j'ai soumis un certain nombre de dérivés benzéniques et naphtaliques à des recherches analogues ; je n'ai malheureusement pas pu me procurer de dérivés du phénanthrène, sur lesquels j'eusse été heureux de faire porter aussi la comparaison.

J'ai opéré sur les corps suivants :

A. — *Dérivés benzéniques.* — Pyrocatéchine, fondant à 104° ; deux groupes OH.

Résorcine, fondant à 119° ; deux groupes OH

Acide benzoïque, fondant 121° ; un groupe COOH.

B. — *Dérivés naphtaliques.* — 1,7-dioxynaphtaline, fondant à 178° ; deux groupes OH.

Acide α-naphtoïque, fondant à 160, un groupe COOH.

Acide β-naphtoïque, fondant à 185° ; un groupe COOH.

De la comparaison des courbes de conductibilité obtenues avec ces divers corps progressivement neutralisés, il résulte que les corps à carboxyle (acide benzoïque, acides naphtoïques) donnent un point anguleux très net : au contraire, les corps dont l'acidité est due à des hydroxyles (pyrocatéchine, résorcine, dioxynaphtaline) donnent lieu à un changement de direction arrondi, indice d'une transformation progressive. Cette différence s'explique par l'acidité très inégale des carboxyles et des hydroxyles. Les acides carboxyliques, acides relativement forts, donnent de véritables sels neutres, avec lesquels la présence d'un petit excès d'alcali est immédiatement sensible. D'où le point anguleux de la courbe. Au contraire, les phénolates, sels d'acides très faibles, ont par eux-mêmes une réaction alcaline par suite de l'hydrolyse ; cette réaction alcaline apparaît donc déjà avant la neutralisation théorique, et augmente progressivement, sans variation brusque, lorsque l'on atteint et dépasse le point neutre d'où la forme arrondie de la courbe.

D'après la forme qu'affecte la courbe de conductibilité obtenue dans la neutralisation progressive de l'acide abiétique, cet acide est certainement un acide carboxylique.

Le résultat de mes recherches peut donc s'énoncer ainsi : l'acide abiétique est nécessairement un acide carboxylique de formule $C^{20}H^{30}O^2$.

Contribution à l'étude de la colophane d'Amérique

Par **M. Paul Lévy**.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, XL, **1907**, 3658-3660).

J'ai émis récemment, ici même (1), l'opinion que le carbure obtenu, conformément à l'équation :

$$C^{19}H^{29}COCl \;=\; C^{19}H^{28} + CO + HCl,$$

en distillant dans le vide le chlorure d'abiétyle, et que j'ai nommé « abiétine », pourrait bien être identique avec l'un des produits trouvés par Krœmer et Spilker (2) dans l'huile de résine. Ces auteurs avaient d'abord attribué à ce produit la formule $C^{42}H^{54}$ (3), qu'ils ont remplacée ensuite par la formule $C^{19}H^{28}$, concordant avec la formule $C^{19}H^{28}O^2$, attribuée par Mach (4) à l'acide abiétique et récemment reconnue inexacte. Cette opinion se trouve confirmée par les recherches que j'ai faites depuis lors avec la collaboration de M. Sandkuhl.

Nous avons employé comme matière première une huile de résine brute, obtenue à la manière ordinaire, dans une distillation rapide de colophane américaine, par la maison Kretzer et Wirtgen, de Nippe. Cette huile contenait des quantités sensibles d'acide abiétique non décomposé, comme l'ont remarqué autrefois Kelbe (5) et, plus récemment, Tschirch et Wolff (6). Cette huile a été distillée dans le vide, la température s'élevant lentement. Après un faible dégagement gazeux, la fraction jaune clair passant de 190° à 205° sous 14,5 mil. de pression fut recueillie à part, rectifiée avec soin et finalement redistillée sur du sodium. Le produit obtenu bouillait de 200° à 202° sous 14,5 mil. de pression ; c'était un liquide épais, limpide et incolore, ne s'altérant pas avec le temps, même après un long repos.

Son analyse a donné :

	Trouvé		Calculé
	I	II	pour $C^{19}H^{28}$
C	89,08	89,02	89,06
H	10,90	11,15	10,94

---

(1) *Moniteur Scientifique*, t. XXI, p. 475, 1er juillet **1907**.
(2) *Moniteur Scientifique*, t. XVI, p. 360, 1er mai **1902**.
(3) *Berichte*, t. XXXII, p. 2953 ; **1899**.
(4) Voir *Moniteur Scientifique*, t. XVI, p. 358, 1er mai **1902**.
(5) Voir *Moniteur Scientifique*, t. XVI, p. 356, 1er mai **1902**.
(6) *Arch. de Pharm.*, t. CCXLV, p. 1.

Au point de vue de son action sur les dissolvants organiques, le carbure ainsi isolé de l'huile de résine concorde aussi tout à fait avec l' « abiétine ». Comme lui, il ne fournit aucun picrate avec la solution picrique.

Je me propose de revenir plus tard sur la constitution de ce carbure, en même temps que sur celle de l'acide abiétique. Des expériences, encore en cours, m'ont permis de constater que l'acide abiétique est complètement indifférent vis-à-vis des alcalis fondus et des agents réducteurs (amalgame de sodium en liqueur acide ou alcaline, zinc et acide acétique, sodium et alcool éthylique, sodium et alcool amylique), et qu'il reste tout à fait inaltéré à leur contact Avec l'acide bromhydrique en liqueur acétique, il forme un produit d'addition, qui se distingue de l'acide abiétique par sa faible solubilité dans les dissolvants usuels. Son analyse confirme l'opinion déjà émise par Fahrion (1) et Koritschoner (2), que la formule de l'acide abiétique comporte deux doubles liaisons.

Je reviendrai prochainement, avec plus de détails, sur ces recherches, ainsi que sur celles qui se rapportent à la constitution de l'acide abiétique, qui m'occupent depuis assez longtemps déjà.

Sur la colophane d'Amérique et la « résine de soleil »

Par **M. G. Schwalbe.**

(*Wochensblatt für Papierfabrikanten*, **1907**, 1303 ; résumé d'après la *Chemische Revue*, XIV, 174.)

On appelle « résine de soleil » les magmas cristallins, non transparents, d'un blanc jaunâtre, que l'on rencontre parfois dans la colophane. L'auteur a établi que ces portions possèdent un point de fusion plus élevé que la colophane normale, et aussi qu'elles sont plus riches en substances insolubles dans l'éther de pétrole. L'indice d'acide, au contraire, est à peu près le même.

C'est vraisemblablement à la partie insoluble dans l'éther de pétrole qu'il faut attribuer ce fait, que les résines troubles, non transparentes, collent moins bien le papier que les résines claires, et le colorent en janne.

Sur l'emploi du sulfate de méthyle pour reconnaître et doser les huiles de goudron dans leurs mélanges avec les huiles de résine et les huiles minérales, et sur son action sur les huiles grasses, l'essence de térébenthine et la pinoline.

Par **M. E. Valenta.**

(*Chemiker-Zeitung*, XXX ; résumé d'après la *Chemische Revue*, XIII, 113).

Le sulfate de méthyle est un bon réactif pour la séparation des huiles de goudron, et son emploi permet de doser ces huiles, avec une exactitude suffisante, dans les huiles minérales, les huiles de résine, ou les mélanges d'huiles minérales et d'huiles de résine.

Le sulfate de méthyle $SO^2(OCH^3)^2$ est un liquide huileux, presque incolore, dont le poids spécifique à 15° est 1,334, et qui bout à 188°. Il possède la propriété de dissoudre facilement, à la température ordinaire, les carbures benzéniques que contient le goudron de houille ; il est donc miscible, en toutes proportions, avec ces carbures et, par suite, avec le goudron de houille. Au contraire, il ne dissout pas les carbures à chaîne ouverte qui existent dans le pétrole brut, et, par suite, il ne dissout pas, à froid, les produits de la distillation du pétrole (éther de pétrole, essence de pétrole, huiles minérales légères ou lourdes, etc.). De même, les huiles de résine sont très peu solubles à froid dans le sulfate de méthyle. Ces propriétés permettent, on le voit, d'employer le sulfate de méthyle pour la séparation des huiles de goudron d'avec les huiles minérales, les huiles de résine ou les mélanges de ces deux sortes d'huiles.

Pour déterminer les proportions centésimales (en volumes) de l'huile de goudron dans un tel mélange, on emploie une éprouvette à pied bouchée à l'émeri, de 100 centimètres cubes, graduée en demi-centimètres cubes. On y verse un volume connu du mélange étudié, et un volume une fois et demie ou deux fois plus grand de sulfate de méthyle, lui aussi exactement mesuré. On agite pendant une minute, puis on abandonne l'éprouvette à la température ordinaire, jusqu'à ce que les deux couches soient nettement séparées. On lit alors l'accroissement de volume de la couche de sulfate de méthyle (couche inférieure), et l'on en déduit la proportion centésimale d'huile dissoute par ce réactif.

De cette solution, il est facile d'extraire l'huile de goudron qu'elle contient, par ébullition avec une lessive alcaline. De là se déduit un procédé pondéral de dosage : une quantité pesée du mélange étudié étant agitée avec du sulfate de méthyle, on fait bouillir la solution avec une lessive alcaline, on agite avec de l'éther l'huile séparée après neutralisation de l'excès d'alcali, on évapore la solution éthérée et l'on pèse le résidu.

S'il s'agit de doser l'huile de goudron dans une encre d'imprimerie, on doit d'abord séparer, par les méthodes connues, le vernis du noir de fumée. Le vernis, s'il contient des produits saponifiables (huile de lin, résine, etc.), est saponifié par une lessive alcolique (on emploie 25 grammes de vernis et

---

(1) *Moniteur Scientifique*, t. XVII, p. 349, 1er mai **1903**.
(2) *Thèse Vienne*, **1903**, p. 57.

125 centimètres cubes d'une solution de soude alcoolique, obtenue en dissolvant 80 grammes de soude caustique dans un litre d'alcool à 95 $^0/_0$) ; on évapore le produit au bain-marie, dans une capsule de porcelaine et en agitant constamment, et on dissout le produit dans 250 centimètres cubes d'eau chaude. La solution de savon ainsi obtenue est placée dans un entonnoir à séparation de grandeur convenable, et agitée deux ou trois fois avec 100 centimètres cubes d'éther. La solution éthérée, contenant les hydrocarbures, est lavée à l'eau, puis on évapore l'éther dans une capsule de platine tarée, on sèche et l'on pèse le résidu ; on prend enfin de ce résidu une partie aliquote, que l'on traite par le sulfate de méthyle comme il a été dit plus haut.

Ce procédé est également très propre à la séparation de la benzine du benzol, ou plus généralement des carbures benzéniques d'avec les carbures saturés. De même, comme les corps employés pour supprimer la fluorescence des huiles minérales (nitrobenzine, nitronaphtaline, etc.), sont solubles dans le sulfate de méthyle, le même procédé peut être employé pour doser ces corps.

Le traitement des huiles grasses (huiles d'olives, d'amandes, etc.) par le sulfate de méthyle donne lieu à une diminution de volume de la couche de sulfate de méthyle, par rapport à la couche d'huile. La pinoline et l'essence de térébenthine donnent, au contraire, quand on les agite avec un égal volume de sulfate de méthyle, un accroissement de volume de la couche de sulfate de méthyle, celui-ci dissolvant environ 30 $^0/_0$ du corps considéré. En même temps, la pinoline communique au sulfate de méthyle une coloration orangée ; quand on chauffe, la dissolution devient complète, et le liquide obtenu est coloré en gris foncé. L'essence de térébenthine ne donne, au contraire, aucune coloration.

Il faut noter aussi que le mélange, à volumes égaux, de sulfate de méthyle et d'essence de térébenthine, donne lieu à une forte élévation de température, tandis que la pinoline ne donne pas d'échauffement sensible. Ces réactions pourront peut-être être appliquées avec avantage à la reconnaissance de la pinoline dans l'essence de térébenthine.

Le sulfate de méthyle est toxique ; son emploi demande donc certaines précautions.

Expériences sur l'essence de térébenthine américaine (I)

Par **M. J.-H. Long.**

(*Journal of analytical and applied Chemistry*, VI, n° 1).

On sait que les diverses sortes d'essence de térébenthine diffèrent entre elles, d'une façon notable, par leur action sur la lumière polarisée. Tandis que l'essence française est lœvogyre, les essences américaines et russes sont dextrogyres. Leur pouvoir rotatoire n'est du reste pas constant et les plus grandes variations paraissent exister surtout dans l'essence américaine. Les explications données au sujet de ces différences n'étant pas complètement satisfaisantes, j'ai, il y a quelques années, commencé à recueillir des échantillons pour les examiner, dans l'espoir de jeter plus de lumière sur ce sujet.

Quoique les essais au polarimètre n'aient pas donné tout ce que j'en espérais, j'en ai tiré quelques résultats définitifs que j'exposerai plus longuement dans la suite. Lorsque j'ai recueilli les échantillons à analyser, la question de leur pureté se présenta fréquemment, et j'ai trouvé qu'il était nécessaire de les soumettre aux différents essais jusque-là proposés. De ce côté, plusieurs résultats pratiques ont été découverts et je les ai crus dignes d'être signalés. J'ajouterai également quelques détails sur la production de l'essence de térébenthine, car certains renseignements donnés à ce sujet dans les livres sont faux. Je tiens la plus grande partie de ces renseignements de M. Martin, de Louisville, Ky., qui est probablement l'Américain le mieux renseigné sur le côté pratique de cette question.

Distillation de la térébenthine

La plus grande quantité de notre essence américaine est extraite du pin connu sous le nom de « pin jaune à longues feuilles » (Pinus Australis). Dans certaines localités, le Pinus taeda (loblolly pine) est abondant, mais l'essence qu'on en extrait n'est qu'une bien faible partie de la production totale. Il en est de même pour le Pitch pine (Pinus rigida) et le Swamp pine ou Cuban pine (P. Cubensis). On prétend que ce dernier produit une bonne quantité d'excellente essence, mais ces arbres ne sont pas nombreux. Pour ce qui est de la récolte de la térébenthine (gemme), des espèces de boîtes ou poches contenant un demi-gallon sont taillées dans l'arbre à quelques pieds de terre. Un gros arbre peut avoir jusqu'à 3 ou 4 de ces poches. Elles sont taillées pendant l'hiver, et, pendant le printemps et l'été, la gemme secrétée par l'arbre s'y amasse.

Aussi souvent que cela est nécessaire, ces boîtes sont vidées et leur contenu est apporté aux usines à l'aide de barils. Pour faciliter l'arrivée de la gemme dans ces boîtes, des rigoles, appelées « streaks » sont taillées dans l'arbre au-dessus de chacune de ces boîtes. La sécrétion se produit dans ces rigoles et coule graduellement dans les boîtes. Ces dernières, lorsqu'elles sont taillées dans des arbres qui n'ont jamais produit, sont appelées boîtes vierges et la gemme qui s'y amasse est blanche et a la consistance du miel ; on l'appelle « gemme vierge ». La gemme recueillie dans des boîtes de deux, trois ans est appelée gemme de deux, trois ans, etc. Comme la gemme coule des rigoles dans la boîte, il y en a une partie qui est exposée à l'air et au soleil ; elle durcit et elle adhère à l'arbre. Pendant l'automne, cette dernière est recueillie à l'aide d'un instrument en forme de houe et muni d'un long manche.

Cette gemme est appelée « scrape » (barras) de première, deuxième... année. Au bout de quatre ou cinq ans, la quantité de gemme produite devient trop peu importante pour être recueillie avec profit et l'arbre est abandonné. Dans quelques localités, le produit recueilli dans les boîtes nouvellement taillées est appelé gemme vierge comme précédemment, mais celle recueillie l'année suivante est appelée gemme de première année, au lieu de gemme de deuxième année. La gemme de ces boîtes vierges contient une plus grande quantité d'essence de térébenthine que la gemme des années suivantes.

La marche de la distillation est très simple. On opère dans des chaudières en cuivre d'une contenance de 20 barriques. Autrefois, on avait l'habitude de distiller à sec ; mais actuellement, on ajoute toujours de l'eau, de sorte que l'essence distille dans un courant de vapeur d'eau. Plusieurs améliorations ont été réalisées grâce à cette meilleure méthode de distillation. La température de distillation peut être mieux réglée et la décomposition des produits (essence vive), etc., peut être évitée en grande partie. La vapeur quittant l'alambic se condense dans un serpentin entouré d'eau froide et coule dans un récipient où l'essence est recueillie de temps en temps. Elle est ordinairement livrée au commerce sans autre purification, quoiqu'elle contienne une faible quantité d'eau en dissolution. Une barrique de gemme apportée à la chaudière pèse environ 127 kilogrammes et contient de 26,5 à 34,1 litres d'essence. Le poids de colophane qui reste dans la chaudière est environ 4 fois supérieur à celui de l'essence obtenue.

La production américaine de térébenthine s'élève à 300 000 barriques par an ; la moitié de cette quantité est exportée, surtout de Savannah et de Wilmington. De petits chargements partent également de Charleston, de New-Orléans et de Mobile.

Falsification de l'essence

L'essence vendue en gros n'est généralement pas fraudée, quoique l'on pense le contraire. Cette sophistication n'est plus pratiquée, grâce à la vigilance des grands commerçants, qui dénoncent les fraudes dès qu'elles sont découvertes. Parmi les liquides que l'on mélange à l'essence dans le but de la frauder, les produits légers du pétrole tiennent la première place. Ceux-ci peuvent être introduits dans l'alambic avec la gemme, comme cela est fait pour quelques marques d'essence brevetées, fabriquées en petite quantité dans diverses localités ; ou ils peuvent être ajoutés à l'essence dans la barrique. Une fraude quelquefois pratiquée est la suivante : quelques gallons d'essence sont soutirés par le trou de la barrique, et le plein est fait en ajoutant de la benzine. Cette opération est connue sous le nom de « mélange par la bonde ».

Un autre adultérant, rarement rencontré dans la contrée, est l'essence vive, produit volatil produit par la distillation sèche de la colophane. Il n'est pas fabriqué en assez grande quantité en Amérique pour être important au point de vue fraude. On a également suggéré l'huile de coton comme adultérant, mais si on l'emploie, ce n'est que pour la fabrication des vernis et peintures bon marché. Tandis que la sophistication en grand est peu employée, elle est plus commune chez les marchands au détail. Les diverses fraudes usitées peuvent être décelées par les essais suivants qui ont été confirmés par de récentes expériences.

1° *Densité.* — La densité de l'essence américaine pure varie entre d'étroites limites, entre 0,864 et 0,870 suivant Allen. Mes expériences sur trente échantillons, provenant de gemme fraîche distillée dans mon laboratoire, ont donné des chiffres variant entre 0,8622 et 0,8655, l'eau à 15° étant prise comme unité. Avec des échantillons commerciaux purs, j'ai trouvé que la densité variait dans un grand nombre de cas entre 0,8656 et 0,8748. La différence est ici plus grande, sans doute à cause des produits d'oxydation dus à l'action atmosphérique.

Les produits dérivés du pétrole qui peuvent être employés pour la fraude de la térébenthine ont tous une densité plus faible, comme l'indiquent les résultats consignés dans le tableau suivant. Les densités furent prises à 15° C. et se rapportent à l'eau à 15° C. comme unité.

Gazoline à	88°	densité	0,6508
Gazoline	74°	»	0,7001
Benzine	63°	»	0,7306
« Standard White » à	110°	»	0,7999
« Water White »	150°	»	0,7918
« Head Light »	175°	»	0,7952
Mineral Seal	—	»	0,8293
Huile de paraffine	—	»	0,8906

Un mélange de 95 volumes d'essence de térébenthine, ayant une densité de 0,8680, avec 5 volumes de chacun de ces produits a donné les résultats ci-contre :

Gazoline à	88°	densité	0,8568
Gazoline	74°	»	0,8595
Benzine	63°	»	0,8606
« Standard White » à	110°	»	0,8637
« Water White »	150°	»	0,8632
« Head Light »	175°	»	0,8638
Mineral Seal	—	»	0,8656
Huile de paraffine	—	»	0,8638

Parmi les mélanges précédents, il est clair que les trois premiers sont suffisamment indiqués par

leur faible densité. En mélangeant la même essence avec des pétroles analogues au Standard White, Water White et Head Light, la sophistication peut être décelée si elle s'élève à 10 %.

Avec une essence de forte densité, la preuve de la falsification serait douteuse. Cependant une sophistication de 20 % pourrait être décelée même avec une térébenthine de densité 0,875.

Pour la recherche de l'essence vive, la détermination de la densité a peu de valeur pratique, car certaines de ces essences vives ont une densité plus grande et certaines autres une densité plus faible que l'essence de térébenthine. L'huile de résine est cependant plus lourde que cette dernière.

Les huiles grasses ajoutées à l'essence de térébenthine peuvent être facilement reconnues par cet essai, car leur densité est relativement forte.

2° *Point d'ébullition.* — Dans l'examen d'un grand nombre d'échantillons d'essence commerciale pure, nous avons remarqué que le point d'ébullition était de 155° à 156° et que 85 % distillaient entre 155° et 163°. La distillation est pratiquement totale à 185°. Il résulte de cela que la détermination du point d'ébullition, jointe à la distillation fractionnée, peut être de la plus grande utilité pour déceler la fraude faite avec les produits du pétrole.

Les points initiaux et finaux des huit huiles minérales citées plus haut sont les suivants :

		Initial		Final	
Gazoline à	88°	environ	40°	environ . . .	110°
Gazoline	74°	»	55°	»	125°
Benzine	63°	»	95°	»	165°
« Standard White » . .	110°	»	130°	plus de . . .	360°
« Water White » . . .	150°	»	140°	environ . . .	310°
« Head Light »	175°	»	160°	»	315°
Mineral Seal	—	»	230°	plus de . . .	360°
Huile de paraffine . . .	—	»	300°	»	360°

Par température initiale, on désigne ici non pas la température à laquelle passent les premières gouttes, mais celle atteinte lorsqu'il a distillé 1 % du liquide. La présence de 5 % de ces huiles minérales peut donc être indiquée par ces expériences.

3° *Point d'inflammation.* — Il faut attacher une grande importance au point d'inflammation, qui est pour les essences américaines (d'après Redwood) d'environ 33° C. Ce point est très abaissé par la présence d'une très faible proportion des produits volatils du pétrole. Dans l'appareil que nous employons pour faire ces recherches, appareil dont la forme est semblable à celui qui a été suggéré par Stoddard (*Am. Chem. Journ.*, t. IV, p. 287) nous trouvons comme point usuel d'inflammation 32° C. Nous avons fait ces expériences sur des mélanges contenant 95 volumes d'essence avec 5 volumes de différentes huiles, et nous avons trouvé les résultats suivants :

Gazoline à	88°	point d'inflammation au-dessous de . . .	15° C.
Gazoline	74°	» » »	19° C.
Benzine	63°	» » environ	22° C.
« Standard White » . .	110°	» » »	32° C.
« Water White » . . .	150°	» » »	33° C.
« Head Light »	175°	» » »	34° C.
Mineral Seal	—	» » »	35° C.
Huile de paraffine . . .	—	» » »	36°,5 C.

Ces nombres nous montrent que de très faibles proportions de pétroles légers produisent un effet sensible, tandis que 5 % d'huile commune lampante ne sont pas décelés par cet essai.

4° *Densité de vapeur.* — La densité de vapeur de l'essence de térébenthine étant beaucoup plus grande que celle des produits légers de pétrole employés à sa sophistication, j'ai pensé que la détermination de la densité de vapeur pouvait servir comme indicateur de la pureté de l'essence. La méthode de Victor et Carl Meyer (mesure de l'air déplacé) (*Berichte*, **1878**, p. 2253), m'a paru convenir à cette détermination, et je l'ai employée dans mes expériences, en prenant le benzoate d'éthyle houillant comme bain chaud. Dans mes premiers essais, un échantillon d'essence nouvelle fut fractionné et j'ai pris la portion passant entre 155,5 et 156,5. Deux essais me donnèrent une densité de vapeur égale à 4,68 et 4,66, correspondant aux poids moléculaires de 135,11 et 134,53. Un deuxième échantillon traité semblablement donna 135. L'essence de térébenthine ordinaire commerciale non fractionnée donne ordinairement des chiffres plus forts, comme le montre la table suivante. On a opéré chaque fois sur 150 milligrammes :

Numéros	Densité de vapeur	Poids moléculaire	Numéros	Densité de vapeur	Poids moléculaire
1.	5,05	145,8	9.	4,98	143,8
2.	4,73	136,6	10.	4,88	140,9
3.	4,89	141,2	11.	4,80	138,6
4.	4,86	140,4	12.	5,08	146,7
5.	4,88	140,9	13.	5,05	145,8
6.	5,11	147,7	14.	4,89	141,2
7.	4,92	142,1	15.	4,80	138,6
8.	4,87	140,8			

Il doit être rappelé que dans la distillation fractionnée de 100 centimètres cubes de ces essences, environ 85 centimètres cubes sont obtenus entre 155° et 163° C. tandis que dans quelques cas la distillation n'est pas terminée avant 180° et 185°. Pour le n° 13 la température de la distillation a atteint 190°. Ces chiffres indiquent la présence de produit plus lourds que le terpène pur $C^{10}H^{16}$.

Les produits légers du pétrole connus comme gazoline à 88°, gazoline à 74°, benzine à 63°, contiennent surtout des hydrocarbures ayant un poids moléculaire plus faible que l'essence de térébenthine. La benzine à 63°, contient principalement C^8H^{18} et C^9H^{20} (suivant Schaedler et Allen). Un échantillon commercial analysé au laboratoire commença à bouillir à 80° et passa complètement au dessous de 150° ; la plus grande partie distilla entre 105 et 130 : La détermination de la densité de vapeur a donné 4,09 correspondant au poids moléculaire de 118,1. Un deuxième échantillon distillant à une température quelque peu inférieure a donné 3,81 et 109,9. Une expérience fut faite en mélangeant des volumes égaux de térébenthine n° 8 avec de la benzine de densité 4,09. On a obtenu 4,42 comme densité de vapeur et 127,5 comme poids moléculaire correspondant. Ces chiffres sont un peu inférieurs à ce que l'on pouvait attendre.

Une faible quantité de benzine peut être décelée en procédant comme suit : Un échantillon d'essence de térébenthine est distillé et on garde la portion bouillant à 156°. Celle-ci a une densité de vapeur de 4,67. Un mélange de 97 centimètres cubes de cette essence avec 3 centimètres cubes de benzine à 4,09 fut fractionné et on recueillit les 10 premiers centimètres cubes. Ils furent employés pour une détermination de densité de vapeur, et on obtint 4,56 avec 131,6 comme poids moléculaire correspondant. Un deuxième mélange de 90 centimètres cubes de la même essence avec 10 centimètres cubes de benzine fut fractionné et les 10 premiers centimètres cubes recueillis donnèrent 4,34 et 125,3. En prenant la première portion distillée, il est possible, dans ces cas comme dans les précédents, de montrer la présence de produits légers du pétrole, mais la méthode ne réussit plus avec les produits plus lourds.

Une qualité d'essence commerciale connue par les commerçants sous le nom de « patent oil » et qui contient un « Kérosène » de densité modérément élevée, fut essayée de la même manière. La densité de vapeur du produit était de 5,49, correspondant au poids moléculaire 158,5, tandis que la densité de la première portion distillée était peu différente de celle de l'essence. Un chiffre faible serait également trouvé pour une essence contenant de l'essence vive.

5° *Distillation avec de la vapeur d'eau.* — J'ai fait un certain nombre de ces essais recommandés par Armstrong et ai obtenu des résultats confirmant complètement ceux obtenus par lui. Cette méthode est bonne pour déceler les huiles végétales ou les produits lourds du pétrole.

6° *Oxydation par l'acide azotique.* — Wm. Burton (*Am. Chem. Journ.*, XII, 102) a montré qu'on pouvait mesurer quantitativement les produits du pétrole contenus dans l'essence de térébenthine en traitant l'échantillon à froid par l'acide nitrique fumant. En versant lentement goutte à goutte 100 centimètres cubes d'essence dans 300 centimètres cubes d'acide nitrique fumant contenus dans un flacon plongé dans l'eau froide, l'essence est graduellement oxydée en produits acides solubles dans l'eau chaud, tandis que les produits du pétrole sont laissés inattaqués. A la fin de l'opération, il suffit de à laver soigneusement à l'eau chaude. plusieurs fois, de séparer par décantation et de mesurer le résidu. C'est probablement la meilleure méthode quantitative jusqu'ici proposée, et elle m'a donné des résultats relativement bons.

7° *Autres essais.* — Un grand nombre d'autres essais ont été indiqués pour la recherche des fraudes : quelques-uns ont de la valeur, mais beaucoup sont inutiles et quelquefois peuvent induire en erreur. Comme curiosité, je vais décrire un essai indiqué par la revue si répandue (*Paint, Oil and Drug Review* du 17 décembre **1890**) sous le titre « Un moyen d'analyse complet de l'essence de térébenthine » et qui a été porté à la connaissance des commerçants et fabricants au moyen d'une circulaire.

Ce procédé consiste à ajouter quelques cristaux d'iodure de potassium à l'essence et à attendre quelques minutes. Si les cristaux restent blancs, l'essence peut être considérée comme pure, mais s'ils deviennent bruns, c'est-à-dire si de l'iode est mis en liberté, ce résultat indique une essence fraudée par des produits du pétrole ; mais on n'indique pas la réaction qui se passe. Les expériences que j'ai faites donnèrent des résultats différents. Ce qui suit est probablement l'explication de ce qui se passe et montrera le côté fallacieux de ce procédé. Avec de l'iodure pur, une essence de térébenthine nouvellement produite et non exposée à l'air ne donne pratiquement aucune coloration appréciable, qui est sans aucun doute due à l'action de l'eau oxygénée formée dans l'essence au contact de l'air. Ceci peut être montré par expérience : Si de l'essence nouvelle, qui ne donne aucune réaction avec l'iodure, est exposée à l'air pendant quelques jours ou encore agitée quelque temps dans un flacon incomplètement rempli, la réaction apparaîtra quelques secondes après l'addition des cristaux d'iodure. Kingzett (*Journ. Soc. Chem. Ind.*, **1886**, p. 7) a appelé l'attention sur la grande quantité d'eau oxygénée formée par l'oxydation de l'essence de térébenthine de Russie. La quantité produite dans l'essence américaine est moindre, quoique encore importante. De l'iodure de potassium contenant des iodates donne une réaction avec des échantillons d'essence contenant des produits du pétrole dans lesquels l'acide sulfurique provenant des opérations de raffinage n'a pas été complètement enlevé. Des expériences faites avec de l'iodure pur, de l'essence de térébenthine nouvellement fabriquée et des pétroles exempts d'acide n'ont pas donné de réaction. L'essai est donc sans valeur aucune.

Je réserve mes essais sur les propriétés optiques de l'essence de térébenthine pour une autre communication.

TERRES RARES

L'industrie du thorium.

Par **M. Richard Böhm.**

(*Chemische Industrie*, XXIX, 450.)

Berzélius, Bunsen et Delafontaine, en signalant ce phénomène que les oxydes de thorium, de zirconium, d'yttrium, d'erbium et de terbium exposés à la température que donne une flamme de gaz non éclairante devenaient lumineux et émettaient des rayons extrêmement éclatants, furent la cause initiale de l'emploi des terres rares dans la pratique de l'éclairage. Les travaux exécutés plus tard dans cette direction ont eu comme terme final la découverte des corps incandescents d'Auer.

Comme presque toutes les découvertes qui ont fait quelque bruit et sont entrées dans la pratique l'éclairage par incandescence d'Auer a une histoire. Non seulement la forme originelle des corps devant donner de la lumière par incandescence était mal connue, mais les terres rares étaient à étudier plus à fond au point de vue de l'émission de la lumière, le succès dépendant beaucoup de cette question ; ceci devait préparer la découverte d'Auer.

Auer travaillait au commencement de 1880 au laboratoire de Lieben, à l'université de Vienne, les terres rares et il arriva, au moyen des azotates doubles ammoniacaux à séparer l'ancien didyme en ses composants ; le néodyme et le praséodyme. En même temps les phénomènes remarquables que présentent les terres rares quand on les chauffe dans une flamme avaient fortement attiré son attention.

Les succès qu'Auer avait obtenus par cristallisation des azotates doubles ammoniacaux, que Mendeleieff avait déjà employé pour préparer le lanthane pur, le poussèrent à étendre ses recherches à l'amélioration de l'éclairage.

Dans ses différentes tentatives pour amener les terres sous une forme avantageuse pour l'éclairage, Auer se tourna vers la thorine dont les propriétés lui semblaient extraordinairement favorables pour le but qu'il poursuivait et furent d'une importance hors pair pour la vitalité de l'éclairage par incandescence actuel.

Une fois qu'Auer fût arrivé à obtenir des corps incandescents relativement employables son activité fut absorbée par une série de conventions, etc., à l'éclairage par incandescence. Il trouva pour la continuation de son travail une force très active dans un homme qui se voua rapidement à l'exploration de ce champ jusqu'alors étranger pour lui. Il établit la fabrication des oxydes de zirconium, lanthane, thorium, et cérium et donna la vie à la préparation des terres pour l'incandescence. Cet homme, qui installa la première fabrique de thorium à Atzgersdorf près Vienne, qui est encore aujourd'hui le directeur et dont les travaux sur ce sujet ne doivent pas être oubliés, était le Dr Ludwig Haitinger, auparavant assistant de Lieben (1).

Haitinger soumit tous les mélanges à une expérimentation précise et arriva à préparer un produit d'un pouvoir éclairant suffisant. Plus tard, Auer revint les mains libres ; il reprit ses recherches et fit un nombre incalculable de tentatives pour arriver à augmenter le pouvoir éclairant de la lumière par incandescence au gaz, mais avec un succès très relatif. L'industrie de l'éclairage au gaz par incandescence se retrouva dans une situation où les incrédules primitifs revenaient à la charge. Pour Auer commença une période difficile, car les capitalistes perdant toute espérance commençaient à se fâcher et au lieu de laisser à Auer du temps et des moyens de travailler, on le poursuivait à coup de procès. La fabrique chimique pour l'obtention des terres incandescentes que l'on avait installée quelques années auparavant à Atzgerdorf fut arrêtée et le grand nombre de chimistes que l'on y avait s'en alla aux quatre coins du monde. En fin de compte Auer fit l'acquisition de la fabrique et resta le seul chimiste.

Alors la nécessité le rendit ingénieux. Il allait se produire du nouveau. Auer refit des expériences avec tous les corps possibles, mais rien ne réussissait ; il semblait que l'éclairage par incandescence ne pouvait subir de perfectionnements.

Auer avait au moment de ses premières expériences jeté son attention sur la thorine, car une addition de cet oxyde aux autres corps incandescents comme la magnésie, la zircone ou l'oxyde de lanthane élevait leur pouvoir éclairant notablement. Après 50 ou 60 heures la lumière diminuait et n'était pas plus intense que celle obtenue avec les oxydes sans addition d'oxyde de thorium. Cette diminution d'éclat lumineux méritait qu'on s'y arrêtât et il sembla à Auer que l'oxyde de thorium n'avait pas été étudié assez à fond ; il se demanda même si le thorium était bien un élément.

Dans les résidus des traitements entrepris auparavant à l'usine d'Atzgersdorf, Auer trouva par hasard une certaine quantité d'oxyde de thorium brut. Auer entrepris l'étude de cette matière jusqu'alors rare et coûteuse. Il trouva bientôt une méthode pour préparer des produits du thorium d'une manière plus avantageuse qu'on ne l'avait fait jusque-là. Par cette méthode, il arrivait à préparer des sels de thorium pris en grande quantité et rapidement. Il fit alors une remarque fort importante : plus ce

(1) Auer von Welsbach. — *Die Geschichte der Erfindung des Gasglühlichtes, Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung*, **1901**, XLIV, 485-487 et 661-684 ; *Der Metallarb.*, XXVII, IIe p. 646-647 ; *Oesterreichische Wochenschrift für die offentlich. Baudienst*, VII, 456-457.

thorium était pur et moins les corps qu'il préparait pour l'incandescence donnaient de lumière. Auer poursuivit ses recherches et arriva à un produit qui n'avait comme pouvoir éclairant que celui de deux bougies. En l'examinant il trouva que le thorium employé était beaucoup plus pur que toutes les préparations de thorium qu'il avait faite précédemment; Auer en conclut un peu précipitamment que le thorium n'était pas un élément. L'étude des eaux-mères montra que le corps qui provoquait l'incandescence à proprement parler se trouvait dans ces eaux-mères. La séparation parut donc une chose vraisemblable. Dans l'eau-mère de la fraction la plus pure on ne put reconnaître aucun corps étranger.

Après qu'Haitinger (1) eut fait observer que le pouvoir éclairant des oxydes d'aluminium, zirconium et calcium était augmenté quand on leur ajoutait 1 % d'oxyde de chrome ou d'oxyde de manganèse, Auer arriva par une suite d'essais à identifier le corps resté dans les eaux-mères et provoquant l'incandescence avec le cérium. Cette substance étant trouvée la synthèse n'était plus qu'un jeu. A une solution de thorium pur il mêla 1 % de solution de cérium et obtint la lumière si vive que nous connaissions tous aujourd'hui.

Alors la valeur des brevets était descendue au minimum et il était juste temps que cette lumière arriva pour que les quelques fidèles qui restaient, comptant encore sur l'éclairage par incandescence, ne fassent pas défaut.

Auer fit cette découverte en octobre 1891 (2) et le nouveau corps incandescent conquit tout le domaine de l'éclairage et apporta une nouvelle solution à la question de l'éclairage.

D'un seul coup l'activité était revenue dans l'usine de produits chimiques d'Atzgersdorf. Haitinger ne pouvait avec les chimistes installés à nouveau suffire à la production de sels de thorium et de cérium tant la demande en corps incandescents était considérable.

La rareté de ces terres qui jusque-là n'avaient été que des raretés coûteuses dans quelques collections de laboratoire de chimie, achetées à prix d'or, avait fait naître un doute justifié dès le début. Serait-il possible de trouver ces substances chères en quantité suffisante pour alimenter le domaine de l'éclairage ?

La demande de thorite et de minéraux thorifères était déjà assez grande. Les prix montaient rapidement. Le malheur voulut qu'en se basant sur des analyses fautives le bruit arriva qu'un minéral relativement abondant — *rutile* ou *titanite* — renfermait du thorium. Les agents des maisons allemandes achetèrent en Norvège et en Suède, des quantités disponibles jusqu'à 100 couronnes le kilogramme. Des gens qui n'avaient pas auparavant un öre dans leur poche possédaient d'un seul coup plusieurs milliers de couronnes (3). Naturellement la nouvelle courut comme un feu follet dans les contrées voisines des côtes de Suède et de Norvège (Arendal, Krageroe, Brevig, Hitteroe, Langesund, Bastnäs et Ytterby) et il y régna la fièvre du thorium. Des hommes, des femmes, des garçons et des jeunes filles frappaient à coup de marteau et de ciseau à des endroits incroyables. Les petits îlots grossissaient en valeur d'une manière énorme et des comptoirs s'installaient avec de belles fenêtres; les papeteries tenaient toutes imprimées des feuilles de demande de fouilles, on voyait briser les pierres des angles des maisons et une femme vendit les pierres de sa calandre pour plusieurs centaines de *couronnes*. En un mot, tout le monde parlait de thorite et pensait à la thorite. Des savants eux-mêmes profitèrent de l'occasion pour se couvrir des frais de leurs recherches coûteuses en vendant leurs produits de thorium (par exemple, voir les observations de Witt dans son rapport qui fut imprimé cinq fois, 1897,9.)

Le retour se fit rapidement au moment où l'on ne voulut plus acheter de ces minéraux faussement considérés comme thorifère et l'on dut recueillir péniblement les véritables minéraux contenant du thorium. D'après diverses estimations, la Norvège à cette époque a livré environ 200 kilogrammes de thorite. A ce moment de très hauts prix ont été atteints et la thorite se vendait au-dessus de 300 marks le kilogramme, l'orangite au-dessus de 600 marks et la monazite jusqu'à 30 marks. Malgré une forte demande les prix baissèrent et la thorite, par exemple, malgré les frais élevés avoués arriva à 80 marks le kilogramme.

Il se reproduisit à cette occasion un bien curieux phénomène. Aussitôt qu'un minéral trouve soit dans l'industrie soit dans la vie de chaque jour une utilisation plus étendue, les prix s'élèvent. Alors l'esprit emploie toutes ses forces à chercher cette matière et on la trouve tout à coup en grande quantité ou bien il arrive que l'on fouille dans des gisements déjà connus. C'est ce qui eut lieu pour l'azotate de potassium, pour les engrais phosphatiques, pour le pétrole, pour l'or et c'est ce qui se produisit dans le cas présent (4).

On vit bientôt que le génie s'unissant à la persévérance tenace, on surmonte des difficultés paraissant invincibles et grâce aux moyens que donne la science on put arracher à la terre les joyaux qu'elle recélait. Alors les minéraux que l'on ne trouvait seulement qu'en Norvège au début et dont on tirait les terres rares en petite quantité furent rencontrées en dépôts sableux puissants par les pionniers de la Société Auer sur les champs d'or du Brésil et de l'Australie, dans l'Amérique du Nord et dans l'Oural. La nature avait déposé dans ces régions les produits de la destruction des roches en leur faisant subir un lavage naturel sous forme de sables lourds monazités (5). Maintenant des milliers de tonnes de ces sables vont dans les usines des chimistes et en peu de temps à l'étonnement du monde savant, s'est développée une industrie des terres rares. Les sels des terres rares des groupes du cérium et du thorium, dont la séparation appartient aux travaux les plus difficiles de la chimie ana-

(1) D. R. P. 66117, 14 janvier 191 ; Böhm. — *Die Darstellung der seltenem Erden*, Leipzig, **1905**, II, 367 ; Böhm. — *Das Gasglühlicht*, Leipzig, **1905**, 45, 193, 359, 522 et 523 Möller.
(2) *Journal für Gas und Wasserversorgung*, **1891**, XXXIV, 619.
(3) 1 couronne = 100 öre = 1 fr 37.
(4) A. Bernstein. — *Die Entwickelung der Beleuchtungstechnik*, 107.
(5) *Chemische Industrie*, **1906**, 27.
(6) *Journal für Gas und Wasserversorgung*, **1898**.

lytique, furent obtenus rapidement en grandes quantités et dans un état de pureté relativement grand tout en étant livré au commerce à des prix acceptables et au kilogramme. Les doutes que l'on avait sur la présence d'une réserve suffisante de terres rares pour l'obtention des corps incandescents d'Auer était donc suffisamment écartés et des milliers de corps incandescents viennent prendre la place des becs papillons.

La matière brute en question pour l'industrie du thorium est donc le sable des monazites dont la teneur en terres cériques est plusieurs fois celle en thorine. La matière première, au début, était la thorite dont la teneur en thorine est voisine de 50 et plus %, alors que les autres terres ne forment que 2 à 3 % d'impuretés. Il est facile à comprendre qu'il est plus aisé d'éliminer une petite quantité d'impuretés d'une grosse masse du corps que l'on cherche que de réaliser le contraire, c'est-à-dire d'extraire ce dernier d'une grande quantité de matière où il est dilué. Il est donc moins compliqué d'extraire la thorine de la thorite que du sable monazité.

Justement, la technique eut à s'occuper d'établir une méthode de purification qui soit simple et puisse être employée sans grosse dépense de matière et sans main-d'œuvre plus élevée qu'il ne convient au prix élevé du produit. Les préparations à base de thorium ont eu d'abord en leur temps (1893-1894) un prix sur le marché alors que l'exploitation avait été réveillée par le gain élevé possible provoquant une concurrence. Au début, elles se vendaient 2 500 francs le kilogramme, prix qui permettait des méthodes de purifications appropriées. Maintenant, les procédés suivis permettent de livrer ces mêmes produits à 34 francs environ le kilogramme avec des méthodes relativement simples. Je pense comme Witt à ce sujet (1) que les processus, actuellement en usage et tenus secrets, ne sont que des modifications presque insignifiantes en fait de modes opératoires connus depuis déjà longtemps.

Dans l'obtention du thorium, à partir des sables monazites, on a eu deux phases principales à distinguer. D'une part, l'enrichissement de la thorine en thorium brut, d'autre part, la purification de ce produit. Ce sont deux phases tout à fait différentes dont la première est relativement plus difficile à conduire, tandis que la seconde paraît déjà, au premier coup d'œil, être la plus facile, car elle ne consiste, comme on l'a déjà mentionné qu'à éliminer de faibles quantités d'impuretés assez commodément. Au commencement donc de l'industrie du thorium, la préparation de la thorine à partir de la thorite, et plus tard, par suite du manque de matière première, aux dépens des cendres de corps incandescents, ne réclame aucune conduite spéciale.

Traitement du sable monazité.

Le sable monazité du Brésil, qui forme aujourd'hui le principal minerai pour l'extraction de la thorine, se trouve en grains fins. On le chauffe à feu nu avec le double de son poids d'acide sulfurique (le chauffage à la vapeur surchauffée est rarement employé). On se sert de capsules en fonte de fer d'environ 1,50 m. de diamètre et 0,50 m. de profondeur qui peuvent recevoir d'un coup 200 à 300 kilogrammes de sable ; l'opération dure de 4 à 6 heures. Dans certaines installations, on ne traite à chaque fois que 50 à 60 kilogrammes, ce qui est moins long, mais demande relativement plus de temps, puisqu'il s'agit de petites quantités. Il me semble plus pratique d'agir sur des quantités plus grandes, comme on l'a fait dans ces derniers temps, où l'on a traité 1 000 kilogrammes en une seule fois. Le sable monazité de la Caroline est en gros grains, aussi doit-il subir d'abord un broyage dans un moulin à billes, ce qui augmente le prix de revient de la thorine d'une quantité qui n'est pas tout à fait négligeable. Dans le calcul, on peut tout d'abord laisser complètement de côté ce facteur, car le sable monazité de la Caroline présente, de son côté, l'avantage d'être plus riche de 1 à 2 % en thorine que le sable monazité du Brésil.

Par l'acide sulfurique, on attaque relativement facilement la monazite ; autrement dit les phosphates des terres rares sont rapidement amenés sous forme soluble. Quand l'opération tire à sa fin, la masse commence à fumer et se solidifie en une bouillie épaisse que l'on évapore à sec ou bien que l'on dissout directement dans l'eau froide sous cet état. C'est ce dernier mode que la technique suit principalement.

La solution renferme à côté d'acide phosphorique, d'acide titanique et de sulfates ferreux et ferriques, principalement les sulfates des terres cériques, de la thorine et les terres yttriques que la thorine contient en très petites quantités.

Un seul traitement ne suffit pas toujours pour décomposer la monazite (2). Le résidu insoluble qui n'a pas été désagrégé par l'acide sulfurique peut se composer essentiellement de silicates difficilement décomposables, de silice, de zircon, de sable et de magnétite. L'acide titanique est facilement reconnu à l'aide de l'eau oxygénée dans la solution ; on peut aussi essayer la coloration bleue par réduction avec le zinc. Glaser, Benz et Treadwell (3) disent aussi avoir trouvé de l'acide tantalique dans le résidu.

Par suite des inconvénients pour la santé des vapeurs d'acide sulfurique, l'évaporation de grandes quantités d'acide sulfurique est soumis à des règlements de police, de sorte qu'une fabrique de produits thorifères doit être isolée si elle ne peut disposer d'appareils absorbants pour les vapeurs.

Le sable monazité peut aussi être fondu avec du carbonate de soude, mais ce mode opératoire rend difficile le traitement de grandes quantités ; on arrive par cette voie à éliminer totalement l'action corrosive de l'acide phosphorique qui se manifeste dans toutes les opérations. En reprenant par l'eau, les phosphates et silicates passent en solution alors que les oxydes restent dans le résidu. On reprend le résidu encore humide par un acide et l'on a alors une solution d'oxydes exempte d'acide phosphorique.

---

(1) *Fünfte gutachtliche Auesserung als Manuskript gedruckt*, **1897**, 11-12.
(2) Drossbach. — *Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung*, **1895**, XXXVIII, 581.
(3) Böhm. — *Die Darstellung der seltenen Erden*, II, 101.

L'extraction de l'acide phosphorique qui forme presque un quart de la monazite, est moins à considérer comme sous-produit. Au début, on a travaillé en fondant avec le carbonate de soude, mais actuellement, on emploie presque exclusivement le traitement par l'acide sulfurique qui présente de plus grands avantages.

Un autre mode de désagrégation a été proposé plus récemment par Muthmann, Hofer et Weiss (1). Il consiste à transformer les terres en carbures. La monazite ou les cendres de manchon sont mélangées à du charbon et fondues au four électrique. Le produit de la fusion traité par les acides donne une solution exempte d'acide phosphorique. Dans les endroits où une source d'énergie peut se rencontrer, ce procédé doit être avantageux, mais, à ma connaissance, il n'est pas entré dans la pratique de l'industrie du thorium.

Enrichissement de la thorine.

Pour enrichir la thorine, on peut tirer parti des basicités différentes des terres et précipités en fractionnant par l'ammoniaque ou les alcalis caustiques. La série de basicité commence avec le lanthane, la plus forte base, et finit avec la zircone, la plus faible :

Lanthane (didyme), praséodyme, néodyme, cérium (comme Ce^2O^3), samarium, gadolinium, yttrium, terbium, europium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, scandium, cérium (comme CeO^2), thorium, zirconium.

Les bases les plus faibles se trouvent dans les premiers précipités, tandis que les plus fortes restent en solution. Le processus n'est pas aussi simple qu'on serait tenté de le croire, d'après la série précédente. En théorie, on n'a à ajouter pas plus d'ammoniaque à un mélange terreux de thorium, cérium, lanthane, néodyme, praséodyme et samarium qu'il n'en faut pour la précipitation de la thorine, mais au début, par suite d'un excès local de précipitant, les autres terres se précipitent avec le thorium. Pour que celles-ci repassent en solution cela dépend de la durée de la digestion et de la nature du précipité. Ce dernier est-il en pelote, il n'est pas alors sous une forme qui lui permette, même avec un chauffage prolongé, de se libérer complètement des oxydes étrangers. Il se formera, par contre, des sels basiques qui sont gênants pour la séparation (2).

La solution des terres doit être faiblement acide pour opérer le fractionnement le plus avantageusement ; on emploie des solutions étendues. On introduit du précipitant de manière à ne précipiter que 1/6 des terres. D'après Smith (3), le précipité contient toute la thorine. Behrens (4) trouve ce procédé convenable et expéditif, tandis que Glaser (5) conteste que le thorium soit entièrement contenu dans le précipité. Suivant les circonstances ou l'on a tout le thorium dans le précipité ou une partie de ce métal est restée en solution.

Afin de maintenir les phosphates des terres rares en solution, il faut qu'il y ait en liberté une notable quantité d'acide sulfurique ; en étendant la solution ou en neutralisant l'excès d'acide par un alcali, on précipite les phosphates des terres. La présence de l'acide phosphorique empêche d'employer la méthode basique à l'ammoniaque et à l'alcali caustique, car au lieu de précipiter des hydroxydes, on précipite des phosphates. Celui qui entreprend, pour la première fois, d'enrichir des terres thoriques par voie basique, ne pensera pas que son précipité se compose de phosphates, car ces sels constituent un précipité aussi volumineux que les hydroxydes. Quand il se sera assuré, par un essai, que toute la thorine se trouve dans ce premier précipité, il pensera encore moins qu'il a affaire à des phosphates.

La basicité différente des terres rares se manifeste heureusement de diverses manières ; ainsi dans la décomposition des nitrates par la chaleur, ce sont les bases les plus faibles qui donnent tout d'abord des combinaisons insolubles. D'après des recherches récentes de Brill (6), on a vu que la série des tendances à la décomposition des sulfates neutres et des sulfates basiques particulièrement, correspondait à la basicité des terres rares. Brauner et Pavlicek (7) avaient remarqué qu'à même température le sulfate de lanthane est plus stable que le sulfate d'une base plus faible, comme le néodyme. Les rapports de solubilité des oxalates terreux dans la solution d'oxalate d'ammoniaque et l'acide sulfurique étendu doivent être considérés comme une fonction de la basicité (8). On ne pourrait donc pas s'égarer en supposant de tels rapports avec les phosphates, car c'est un fait connu que dans la technique on fait un usage étendu des propriétés des phosphates. Drossbach (9) a fait le premier fractionnement de la thorine, dans le traitement de la monazite, en se rapportant à la basicité. Afin d'enrichir la solution en thorine, on a soin de neutraliser l'excès d'acide sulfurique. On indique d'employer, dans ce but, du carbonate de soude ou de la magnésie divisée comme Holzmann (10) l'avait fait auparavant pour fractionner les terres du cérium. Les précipités de phosphate obtenu avec la magnésie ne sont pas si volumineux que ceux précipités par l'ammoniaque ou les alcalis caustiques et se laissent plus facilement filtrer. Afin d'obtenir toute la thorine dans le précipité, il y a plusieurs conditions à remplir que les fabriques tiennent naturellement secrètes.

---

(1) *Liebig's Annalen*, CCCXX, 260. — L. Weiss, D. R. P. 129416, 31 août **1901**, 24 mars **1902** tombé par suite du non paiement de la troisième annuité.

(2) C.-R. Böhm. — *Loc. cit.*, I, 185, 222 et 223. — Urbain et Lacombe, *Chemical News*, **1904**, XC, 319-320 ; *Jahresbericht*, **1904**, 605.

(3) *Chem. News*, **1883**, XLVIII, 29-31 ; *American Chemical Journal*, V, 73-80 ; *Ber. deutsch. chem. Ges.*, XVI, **1885-1886**.

(4) *Arch. Neerland*, **1901**, VI, 85 et 89 ; *Chem. Zentralblatt*, **1902**, I, 297.

(5) *Chem. Zeit.*, **1896**, 612.

(6) *Zeits anorgan. Chem* , **1905**, XLVII, 472.

(7) *Proc. Chem. Soc.*, XVII, 63.

(8) *Contributions to the Chem. of Thorium, Trans. of the Chem. Soc.*, **1898**, 951 ; *Rozpravyceské acad.*, **1896**, V, nº 34, 6 ; *Chem. Zentralblatt*, **1899**, I, 822.

(9) *Ber. deutsch. Ges.*, **1896**, XXIX, 2452 ; *Jahresbericht*, **1897**, I, 1026.

(10) *Journ. für prakt. Chem.*, **1858**, LXXV, 322 et 345-346.

Le fait que l'acide phosphorique précipite les terres cériques, thoriques et la zircone a été connu aussitôt après la découverte de ces éléments. Les terres yttriques ne sont pas précipitées, au contraire, par l'acide phosphorique, mais les phosphates alcalins précipitent toutes les terres. Clève [1] et Volk [2] ont vérifié que la précipitation de la thorine par l'acide phosphorique était quantitative et Wyrouboff et Verneuil [3] ont proposé d'utiliser la faible solubilité du phosphate de thorium pour la séparation de la thorine. Le phosphate de thorium est insoluble dans l'acide chlorhydrique étendu, tandis que les terres cériques sont facilement solubles cependant, suivant les circonstances, l'acide phosphorique entraîne presque toujours avec lui plus ou moins de terres cériques, de sorte que la thorine obtenue n'est pas pure. Les précipités de phosphates sont très volumineux, comme on l'a fait remarquer plus haut, et pour cela très difficiles à laver. On évapore alors une partie de la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse et l'on reprend avec de l'acide chlorhydrique étendu de sept à huit fois son poids d'eau ; on lave alors. Le liquide filtré ne contient plus alors de traces de thorine.

On voit donc que les données scientifiques des propriétés spéciales des phosphates des terres rares suffisaient et qu'il n'était pas besoin des trouvailles de la pratique pour rendre le procédé employable. On ne se trompera pas en supposant que c'est après la publication du travail de Wyrouboff et Verneuil que cette méthode a été introduite dans la pratique et exploitée lucrativement.

La solubilité différente des oxalates terreux dans les acides a pu servir de base à un enrichissement de la thorine et Brauner [4] en a tiré une combinaison qu'il a pu faire breveter. Dans la technique, on utilise surtout l'action des acides sur les oxalates parce que l'on procède à leur précipitation en liqueurs très acides. Dans ce but, on précipite d'abord la partie principale des terres dans la solution peu étendue provenant de l'attaque par l'acide oxalique et à chaud. On n'agite pas de suite, mais on attend quelques minutes jusqu'à ce que l'oxalate soit sous forme solide ; on l'agite alors vigoureusement, ce qui l'amène rapidement à l'état de poudre fine.

Les oxalates qui précipitent sont, la plupart du temps, souillés de phosphates. Comme la présence de l'acide phosphorique est gênante, on s'est efforcé de réaliser avec les oxalates des conditions permettant d'éliminer l'acide phosphorique.

Les oxalates bien lavés étaient mis à digérer autrefois à chaud avec une solution de soude (ce procédé était suivi, il y a peu de temps encore, dans une petite fabrique qui n'est plus exploitée actuellement), alors qu'on ne connaissait pas la méthode aux phosphates. Les sels se changeraient en carbonates et l'on extrayait la thorine. En 1894, Witt a dit, dans ce même journal [5], qu'il pensait que l'industrie employait ce mode opératoire pour enrichir la thorine.

Nous savons par les recherches de Berzélius, Berlin, Mosander, Marignac, Drossbach, Nordenskiöld, Job, Muthmann, Rosenheim, Samler, Meyer et Aufrecht que les terres rares sont précipitées par les carbonates alcalins et que les précipités se redissolvent partiellement dans un excès du précipitant.

Tandis que, par exemple, le carbonate double de thorium et sodium, employé pour l'enrichissement, de la thorine, se dissout sans décomposition dans l'eau froide et laisse précipiter de l'oxyde hydraté quand on chauffe la solution, certains carbonates doubles alcalins subissent cette décomposition déjà au contact de l'eau froide, tels sont les sels de lanthane. Cette décomposition se produit aussi avec les solutions étendues de carbonates alcalins mais par une action prolongée ou en chauffant. A ce dernier point de vue, les terres de la cérite se distinguent nettement des terres yttriques moins basiques et de la thorine de sorte qu'en laissant digérer les oxalates bruts avec une solution de carbonate de soude la thorine et les terres yttriques passent en solution. Ce procédé rend de bons services quand on emploie un produit qui renferme déjà de la thorine en enrichissement comme par exemple le premier précipité de phosphate du fractionnement de la thorine qui contient au moins 50-70 °/₀ de thorine.

Avec des oxalates rendus impurs par des phosphates, l'extraction est incomplète. La précipitation de l'attaque de la monazite par l'acide oxalique est accompagnée dans le traitement technique des grandes quantités de sables par plus ou moins de phosphates, de sorte que le premier enrichissement par le carbonate de soude est peu lucratif, même quand le carbonate sert pour la deuxième fois dans certaines conditions. L'élimination complète de l'acide phosphorique s'obtient plus aisément quand on a affaire à des produits plus riches en thorine et que l'on peut précipiter en solutions très acides par l'acide oxalique.

Il ne faut pas oublier que le précipité de phosphate ne contient que 1/5 de toutes les terres et qu'il ne faut employer que 1/5 d'acide oxalique, circonstance qui a sa valeur vu le prix relativement cher de l'acide oxalique.

Des fabriques de moyenne importance qui produisent par jour 50 kilogrammes de nitrate de thorium emploient pour cette extraction des quantités énormes de carbonate de soude, par wagons. Le carbonate de cérium produit çà et là pour les usages scientifiques doit son existence au procédé d'extraction à la soude et ne constitue, tant qu'on ne lui aura trouvé un emploi pratique, qu'un sous-produit sans valeur. Malgré cela ces résidus des fabriques de thorium ont été conservés dans l'espoir que l'on aurait une fois l'occasion d'en tirer une utilisation.

Si l'on réfléchit que les sables monazités nous arrivent par bateaux et sont traités ensuite ici on voit de suite qu'une utilisation des résidus serait accueillie comme une bénédiction.

On sait depuis longtemps que les oxalates constituent le produit le plus important [6] de la fabrica-

---

(1) *Bull. Soc. Chim.*, **1874**, [2], XI, 116.
(2) *Zeits. anorgan. Chem.*, **1894**, VI, 161-162.
(3) *Bull. Soc. Chim.*, **1898**, [2], XIX, 219 ; *C. R.*, **1898**, CXXVI, 340.
(4) D. R. P. 97689, 31 juillet **1897**, 7 mai **1898** et tombé par suite du non-paiement de la deuxième annuité. *Chem. Zentralblatt.*, **1898**, II, 654.
(5) *Chemische Industrie*, **1894**, XVII, 161.
(6) Ling. — *Chemiker Zeitung*, **1895**, 1468.

tion du thorium. On a déjà songé en Amérique à faire le traitement de la monazite pour la tranformer en oxalate de thorium brut que l'on expédierait en Europe où il serait transformé à son tour en nitrate Wesley S. Block de New-York a saisi cette idée et a entrepris de traiter (Mackintosh) des monazites de la Caroline du Nord et du Brésil. A cette époque des quantités non négligeables d'oxalate de thorium ont été expédiées d'Amérique en Europe et cela est intéressant à savoir que l'Amérique a cherché à s'affranchir du marché allemand parce qu'aujourd'hui c'est un consommateur de quantités importantes de nitrate de thorium pur (1).

Drossbach (2) a signalé en 1895 un produit demi commercial désigné sous le nom de thorium précipité faisant à la thorite et à la monazite une concurrence sérieuse. Il s'agissait là de thorine hydratée industrielle ayant une teneur de 86 à 88 % de thorine qui se vendait à raison de 80 dollars par livre de thorine. Cet hydrate était très pur, contrairement aux autres produits commerciaux et facile à traiter même pour un profane. Il suffisait de le dissoudre dans l'acide chlorhydrique, de le précipiter par l'acide oxalique et de le transformer en nitrate.

L'oxalate brut tout d'abord mentionné était moins pur et d'après les indications de Damour (3) était purifié par le carbonate d'ammoniaque. On le dissolvait dans une solution concentrée de ce réactif le précipitait et le dissolvait, etc., jusqu'à ce que l'on ait obtenu du thorium pur.

La joie des fabricants de thorium motivée par un traitement aussi simple, ne dura pas longtemps car Block vendit sa fabrique à la Welsbach Company, société américaine, pour 200 000 $. Celle-ci entreprit l'exportation de l'oxalate de thorium brut afin de rendre plus difficile aux usines concurrentes la fabrication des corps incandescents et d'arrêter la descente des prix. B. Natusch à Oederau (Saxe) fabrique pendant quelques temps de l'oxalate de thorium brut (4), mais il cessa bientôt son exploitation faute de matières premières.

Malgré le bas prix qu'a le nitrate de thorium aujourd'hui on a fait des efforts pour entreprendre dans l'avenir le traitement du sable monazité au Brésil et dans la Caroline. Comme les prix du thorium ont pris leur cours normal depuis le 1er juillet 1907, on n'a pas parlé dans les cercles intéressés de nouvelles entreprises.

On peut précipiter des liqueurs d'extraction à la soude, qui renferment presque tous les oxalates, soit les oxalates à l'aide d'un acide, soit les hydroxydes par un alcali. On a ainsi de l'oxyde brut contenant environ 10 % de terres étrangères et 90 % d'oxyde.

L'oxalate de thorium est soluble dans l'oxalate d'ammoniaque avec formation d'un sel double. Bahr (5) en 1864 en fit la remarque pour la première fois et il avait reconnu cette réaction comme caractéristique du thorium. Bunsen (6) employa cette réaction pour la préparation de la thorine et remarqua que les oxalates de cérium et de didyme restaient insolubles quand on les traitait par une solution aqueuse d'oxalate d'ammonium. L'oxalate de lanthane se précipite par refroidissement tandis que la solution d'oxalate de thorium dans l'oxalate d'ammonium ne donne pas de précipitation quand on l'additionne d'eau. Bunsen combina cette méthode avec la méthode à l'hyposulfite, tandis que Brauner (7) faisait breveter toute une grande description d'un procédé de séparation de la thorine d'avec les autres terres rares. Des méthodes de Bunsen et de Brauner on peut tirer un produit riche en thorium tandis que le D. R. P. 65091, 24 novembre 1896 (8) sert à l'enrichissement en thorine.

C'est la manière différente dont les terres rares se comportent vis-à-vis de l'acide sulfureux qui sert de base à ce brevet. Pour éliminer l'acide phosphorique, on traite le sable monazité par la soude fondue vers 400-450°. On lessive le résidu de la fusion. Il reste du rutile et du zircon en gros morceaux et des hydroxydes des terres sous forme de poudre légère. On lessive les terres rares et on les débarrasse de la plus grande partie des terres cériques par digestion avec de l'acide sulfureux. D'après ce procédé, de 1 000 kilogrammes de produit brut on peut extraire 80 à 220 kilogrammes d'oxyde à 16 % de thorine. On précipite la thorine par le sulfite de sodium d'après Chavastelon (9) qui emploie ce procédé pour l'obtention de la thorine.

Comme l'industrie est en possession du procédé au phosphate pour enrichir la thorine elle s'occupe peu naturellement de ces diverses propositions (10). Elle a fait également aussi peu de cas du D. R. P. 93940 du 25 août 1896 tombé par suite de non paiement de la deuxième annuité. On y tirait parti des différentes résistances des chlorures des terres à l'action du rouge pour produire du thorium à 50 %. Comme curiosité on peut parler aussi d'un brevet concernant un procédé de préparation de la thorine et de deux nouveaux éléments, le kosmium et le néokosmium. Les noms de ces éléments n'ont rien de commun avec Κοσμος, mais ils dérivent de Kosmann, inventeur et détenteur du brevet (11). Si les brevets ne coûtaient pas d'argent a fait remarquer Winkler (12) on pourrait s'en souvenir au premier avril, comme de celui dont la *Chemiker-Zeitung* en 1890 racontait l'invraisemblable histoire à propos du D. R. P. de Fr. Much concernant la découverte du Damarium.

(1) *Zeits. anorgan. Chem.*, **1899**, 63.
(2) *Journ. Gasbel. Wasserversorg.* **1895**, XXXVIII, 581.
(3) *Annales des mines*, **1852** [5], I, 587 ; *Pogg. Ann.*, LXXXV, 555 ; *Liebig's Ann.*, LXXXIV, 237 ; *Jahresbericht*, **1852**, 367 et 862.
(4) Castellani. — *Das Glühlicht*, Vienne **1901**, 58.
(5) *Liebig's Ann.*, CXXXII, 231.
(6) *Poggendorf's Ann.*, **1875**, CLV, 366, 375 et 380.
(7) D. R. P. 97689, 7 mai 1898; *Jahresbericht*, **1898**, 529. Brevet tombé en nullité par non paiement de la deuxième annuité.
(8) Tombé par suite du non paiement de la quatrième annuité.
(9) C. R. CXXX, 781.
(10) Grossmann. — *Zeits. anorgan. Chem.*, **1905**, XLIV, 229.
(11) D. R. P. 90552, 31 décembre **1895**. E. P. 28915, 26 août **1896**. *Chem. Zentralblatt*, XVIII, 117. *Zeits. Elektrochem*, **1896**, 279 Tombé en nullité par non paiement d'annuités.
(12) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, **1897**, XXX, 13.

Au lieu du peroxyde d'hydrogène de Kosmann, Wyrouboff et Verneuil [1] se sont servis du peroxyde de baryum pour l'enrichissement de la thorine. La solution des terres doit être exempte d'acide phosphorique pour le traitement à l'eau oxygénée quand on veut arriver à des teneurs de 20 à 30 % de thorine. Pour enrichir en thorine les eaux résiduaires, on pourrait utiliser la solubilité du sulfate de thorine dans une solution concentrée de sulfate de sodium. Thesen [2] prétend que l'on a employé dans l'industrie le sulfate double de sodium et de thorium.

De tous ces procédés deux seulement ont trouvé un accueil de la part des industriels : le traitement aux phosphates et celui à la soude. Aujourd'hui toutes les fabriques travaillent sur la même base. Le résidu de l'attaque de la monazite est repris par l'eau froide et la thorine est fractionnée comme phosphate en précipitant au moyen de la soude ou de la magnésie. Le précipité de phosphate est dissous dans les acides et pour éliminer l'acide phosphoriques les terres sont précipitées en solution fortement acide par l'acide oxalique à chaud. Les oxalates bien lavés sont mis à digérer à chaud avec une solution de carbonate de soude et l'on précipite la thorine renfermant relativement peu d'impuretés par la soude caustique ou un acide. Après cela on purifie le thorium brut. Quelques fabriques précipitent deux fois les terres à l'état de phosphates. Je suppose que ceci ne se fait que dans une fabrique où l'on ne connait pas les moyens pour obtenir un produit à haute teneur. Comme on doit, pour arriver à une purification ultérieure, amener les oxalates sous une forme facilement soluble, le procédé d'extraction à la soude ne peut être que le bienvenu car il permet de séparer de suite de la solution de la thorine brute à l'aide des alcalis comme l'hydroxyde que l'on peut facilement dissoudre dans les acides.

Purification du thorium brut.

Comme on l'a déjà dit la préparation de la thorine à partir de la thorite ne demande aucune conduite particulière et l'obtention d'un produit titrant jusqu'à 90 % de thorium brut est un travail beaucoup plus facile que la préparation de thorine enrichie. L'industrie opérait au début exclusivement d'après le procédé au sulfate, aujourd'hui quelques fabriques emploient le procédé aux acétates.

Procédé de purification aux sulfates

Je crois répondre au désir de beaucoup de spécialistes en m'en tenant aux données de Witt qui comme on le sait a étudié et fait une critique heureuse des procédés de purification dans son rapport sur le procédé Auer. Ce rapport n'a été tiré qu'en manuscrit et n'a été répandu qu'à un petit nombre d'exemplaires de sorte que les spécialistes n'ont pu l'avoir à leur disposition que dans ces cas exceptionnels.

Les sulfates des terres rares possèdent une propriété remarquable que l'on ne retrouve que dans les sels correspondants de potassium et de calcium. Ils sont moins solubles à chaud qu'à froid et montrent par là un caractère tout en opposition avec celui des autres sels. Ceux-ci sont, en effet, d'autant plus solubles dans l'eau que la température est plus élevée.

Cette propriété remarquable se trouve le plus développée dans le sulfate de thorium qui se dissout dans l'eau à 0° et commence à se précipiter de sa solution déjà à 6°. Le sulfate de lanthane se sépare de sa solution aqueuse à 35° et celui de didyme vers 60 ; le sulfate de cérium ne montre le même phénomène qu'à température plus élevée. Les sulfates des terres yttriques sont également moins solubles dans l'eau chaude que dans l'eau froide. Cette propriété s'explique par le fait que les sulfates sont anhydres à froid et qu'ils sont changés à chaud en sels hydratés moins solubles qui ne trouvent alors plus assez d'eau pour se dissoudre et se précipitent alors. Cette transformation se passant, comme nous venons de le montrer, à des températures différentes, il en résulte que l'on peut en tirer une méthode de séparation des terres rares. Malheureusement, ce processus est compliqué, car dans les solutions mélangées de ces sulfates, les seules combinaisons ne se maintiennent pas à des températures permettant de les avoir à l'état pur. Il se précipite, quand on élève la température, un sel accompagné d'autres sels en quantité d'autant plus grande que l'on approche de la température où ces sels commencent à se déposer.

Comme aucun des sels hydratés n'est absolument insoluble dans l'eau, il arrive que lorsqu'on porte à l'ébullition une solution préparée à 0°, il se produit déjà une certaine purification, car dans le sel qui s'est précipité, il y a une quantité d'autant plus grande du sel qui était présent le plus abondamment dans la liqueur. Ce sera surtout le cas quand la majeure partie du mélange se compose de sulfate de thorium qui, déjà à chaud, est le plus difficile à dissoudre.

Pour cette raison, ceux qui ont autrefois étudié le thorium se sont efforcés de dissoudre le sulfate brut obtenu avec la thorite et ont porté pour cela la solution à l'ébullition. Ils ont redissous le produit précipité, chauffé à nouveau la solution et ont répété ce traitement jusqu'à ce qu'ils aient cru avoir en main un produit pur. Déjà Bunsen avait montré qu'en suivant cette voie on ne pouvait arriver à un produit pur. Il avait trouvé une méthode de purification nouvelle combinant la méthode aux oxalates avec celle à l'hyposulfite.

Nilson, par contre, retourna aux anciennes méthodes et les modifia en tenant compte des connaissances acquises au sujet des sulfates. Le sulfate de thorium demande à 0° 20 parties d'eau pour se dissoudre, mais à 6°, il commence à se séparer en cristaux hydratés en donnant un produit renfermant surtout du sulfate de lanthane qui a sa limite inférieure de précipitation à 35°. On a donc en main un moyen, en partant d'une solution faite dans l'eau glacée que l'on laisse remonter à la température de la chambre, de précipiter un sel qui doit être plus pur que celui obtenu en chauffant la solution. En

---

(1) C. R. CXXVII, 412-414.
(2) *Chemiker Zeitung*, **1895**, 2254.

renouvelant le traitement, on doit arriver finalement à un point auquel le sel se précipite, dégagé de toute impureté, de la solution chauffée à 20°. Comme le sel précipité est un autre sel que celui dissous originairement dans l'eau glacée, il est naturellement insoluble dans l'eau glacée et doit être transformé en sel anhydre que l'on dissout à nouveau. Ceci s'obtient en le chauffant modérément.

Witt a dû faire attention, lors de ses essais de purification, à ce que ses méthodes soient employables industriellement. En ce qui concerne le procédé dont nous venons de parler, on devra ajouter qu'il se recommande par son bon marché, car il n'exige aucune autre addition que de l'eau froide. Il a, de plus, l'avantage que le sulfate de thorium impur qui se précipite n'est pas mélangé avec les autres corps réagissants et peut servir à un nouveau traitement purificateur. En d'autres mots, le procédé travaille sans perte de matière. Les frais se réduisent donc à ceux que nécessitent le refroidissement et la main-d'œuvre.

Le procédé, malheureusement, ne permet pas de dissoudre complètement dans l'eau le sel déshydraté par calcination. Comme le sel déshydraté passe en solution avec dégagement de chaleur, il n'est pas possible d'éviter un échauffement local allant jusqu'à 6° lors de l'introduction du sel. Certaines portions s'hydratent et ne dissolvent plus. Nilson et Krüss [1] ont expliqué ce phénomène et ont montré que les portions devenues insolubles étaient à traiter comme celles que l'on voyait se déposer de la solution.

Déjà, après une première séparation, le degré de pureté du sel s'est élevé visiblement. Du sulfate gris blanc, Witt a obtenu un sel blanc pur. La deuxième et la troisième cristallisations étaient d'un blanc éclatant. La troisième séparation donnait le nitrate sous la forme commerciale ordinaire en grains cristallins blancs. Les produits pour l'incandescence, fabriqués avec le nitrate de thorium, avaient un éclat rouge rosé sans dégagement de lumière. Ils étaient exempts de couleur blanche, comme le thorium du commerce d'alors (1897) et répondaient à toutes les conditions que l'on exige aujourd'hui du thorium devant servir à la fabrication des produits pour l'incandescence.

On a déjà fait ressortir que ce procédé était assez simple et peu coûteux pour trouver un emploi dans la technique. Dans les exemplaires imprimés, on trouve les indications données par Nilson et qui conduisent à perdre beaucoup de temps, par suite des dessiccations et déshydratations du sel précipité et de la partie qui reste indissoute. Cetle méthode comporte beaucoup de simplifications, que tout chimiste peut trouver et sur lesquelles nous n'avons pas besoin d'insister, quand on se propose de suivre la méthode de Nilson pour préparer du thorium pur. Witt a essayé si la pureté du produit souffrait des modifications.

Nilson et Krüss ont tout d'abord apporté une simplification à leur procédé en éliminant la filtration.

Clève apporta ensuite une autre modification. Dans une communication privée, Clève fit savoir à Witt que la déshydratation du sel avant la dissolution que,comme Witt, il avait considérée comme une incommodité, était remplacée par un traitement à chaud du sulfate brut par l'ammoniaque qui le transformait en hydrate, puis celui-ci était dissous dans l'acide chlorhydrique et la solution ainsi préparée était additionnée d'acide sulfurique pour reformer du sulfate. Clève faisait l'addition d'acide sulfurique à la température de la chambre et il se formait un dépôt floconneux de sulfate qui, par le repos, devenait cristallin et pouvait alors se filtrer rapidement. De cette manière, on a du sulfate de thorium qui, après trois répétitions du procédé, est non seulement exempt de cérium, mais aussi des composés du didyme qui sont les plus difficiles à éliminer.

Witt a un peu modifié la méthode de Clève en ce sens qu'il fait l'addition d'acide sulfurique à la solution chlorhydrique en quantité nécessaire à 0°. Dans ces conditions, le mélange reste clair jusqu'à ce que la température soit montée à 6°. C'est seulement à cette température que commence la séparation du sulfate hydraté juste comme dans le procédé de Nilson. Une triple précipitation suffit pour avoir, en partant du sulfate brut, de la thorine un produit répondant aux conditions de pureté exigées.

Modifié de cette manière, le procédé de Nilson paraît non seulement simple, bon marché et certain, mais aussi facile à manœuvrer et expéditif, de telle sorte que, grâce à son aide, on est en état de purifier une grande quantité de sulfate brut dans un temps très court, sans matériel important et aussi complètement que l'industrie chimique n'avait pu le faire jusqu'à aujourd'hui.

Witt donne au procédé de Nilson, sous la dernière forme que nous avons décrite, l'avantage sur tous les autres. En combinant la méthode aux oxalates de Bunsen à la méthode à l'hyposulfite, Witt a obtenu, après la seconde précipitation à l'hyposulfite et un traitement à l'oxalate d'ammoniaque, un bon résultat. Je sais que dans l'industrie, on n'a fait usage du procédé à l'hyposulfite que dans quelques cas isolés ; le prix élevé relativement de l'oxalate d'ammoniaque n'a pas permis l'emploi de ce corps pour la purification du thorium brut.

Procédé aux acétates

La thorine se distingue nettement à l'état d'acétate des autres terres rares. Tandis que l'acétate de thorium est difficilement soluble, les acétates des autres terres sont relativement faciles et même très faciles à dissoudre. En versant de l'acide acétique étendu sur de l'hydrate de thorine encore humide, ce dernier se dissout en formant une masse trouble, visqueuse et collante ; en opérant, par contre, avec l'acide concentré, il se produit un bouillonnement et il se dépose une poudre très peu soluble dans l'acide. En évaporant cette masse à une douce chaleur à sec ou presque à sec, l'acétate de thorium devient alors insoluble dans l'eau. Il est à remarquer que la technique a tiré également parti de cette méthode pour la purification du thorium, car rien ne pouvait être plus commode que la désagrégation à la soude suivie du traitement par l'acide acétique de l'oxyde ainsi obtenu. Delafontaine [2] pense d'ailleurs,

---

(1) *Ocf. Kongl. Vetens. Forhandl.*, **1887**, n° 5; *Ber. deutsch. chem. Ges.*, **1887**, **XX**, 1665 ; *Jahresbericht* **1887**, 55.

(2) *Lieb. Ann.*, **1864**, CXXXI, 110.

que par recristallisation de l'acétate, il n'y a pas à espérer d'obtenir de la thorine pure. Haber ([1]) prétend avoir employé, par contre, des acétates pour la purification de la thorine et fait usage pour la précipitation de l'acétate de thorium de l'acétate de sodium. Le précipité est un acétate et non un sel double, de sorte que l'on n'a à craindre, dans la suite, aucune introduction d'impureté par les alcalis. En dissolvant l'acétate de thorium dans un acide minéral et évaporant la solution, Haber dit qu'on obtient un sel pur facilement; en refaisant une précipitation à l'acétate de sodium, on a du thorium pur même en partant de thorium renfermant notablement de cérium. La solubilité du sulfate de thorium et de son sel alcalin dans l'acétate d'ammonium a été indiquée par Urbain ([2]) et forme un facteur important pour l'emploi dans l'industrie du procédé à l'acétate.

Que quelques fabricants fassent un emploi étendu du procédé à l'acétate, c'est un fait connu, mais l'élimination de l'acide acétique par vaporisation après addition d'acide sulfurique présente des difficultés et l'on a besoin d'un artifice qui ne paraît pas encore bien connu, car le nitrate de thorium du commerce obtenu par le procédé aux acétates renferme de très grandes quantités d'acide acétique. Peut-être y a-t-il là une vue spéciale de l'industrie en n'enlevant pas totalement l'acide acétique, car on sait que la calcination de l'acétate de thorium donne un oxyde plus volumineux que celle du nitrate.

Procédé de purification aux chromates

En ajoutant à une solution neutre de terres rares du chromate de potassium, on obtient même avec une grande dilution des précipités qui avec lavage suffisant sont complètement exempts d'alcalis. Comme le chromate de thorium est le plus difficilement soluble de toutes les terres rares et se précipite tout d'abord, Muthmann et Baur ([3]) ont utilisé ce mode opératoire pour la purification du nitrate de thorium commercial, c'est-à-dire d'un produit qui, au moment de leurs recherches (1900) renfermait encore peu d'impuretés (0,3 % de terres yttriques et de didyme). Baur a dit beaucoup de bien de ce procédé qu'il a fait breveter. A ma connaissance, la méthode au chromate est beaucoup trop chère et l'on obtient le même effet d'une manière plus simple sans avoir à opérer la séparation du chrome.

Procédé de purification a l'eau oxygénée

En versant dans une solution de nitrate de thorium qui doit être aussi exempte d'acide en excès que possible tout le thorium qui se trouve en solution se sépare si l'on chauffe à 60° avec un excès de réactif. La réaction est si sensible que l'on peut reconnaître 0,001 % de thorine soit en solution avec du cérium seul, soit avec toutes les terres cériques et yttriques.

Wyrouboff et Verneuil ([4]) qui ont travaillé sur plusieurs tonnes de table monazité se sont servis de la réaction de l'eau oxygénée pour purifier le thorium. En extrayant les oxalates par le carbonate d'ammonium, on a obtenu un thorium brut qui renfermait encore 7 % de terres étrangères. On étendait alors la solution de son nitrate jusqu'à 2 % et l'on précipitait par l'eau oxygénée. Dans le liquide filtré, il ne restait que très peu de thorium. Le précipité de thorium contenait encore 0,1 % de cérium que l'on éliminait par un nouveau traitement à l'eau oxygénée.

Le prix relativement élevé de l'eau oxygénée n'a pas permis jusqu'ici à la technique de recourir à ce procédé. Kossmann ([5]), en combinant la méthode à l'eau oxygénée, a pris un brevet, mais il paraît s'être rendu compte du coût de l'eau oxygénée, car il l'a laissé tomber.

Comme curiosité, on peut encore citer que Garelli et Barbieri ([6]) se sont peu préoccupés de la question du prix de revient, car ils ont proposé les salicylates des terres rares pour leur séparation.

Transformation du thorium exempt de terres étrangères en nitrate.

Le thorium obtenu par l'une ou l'autre de ces méthodes contient toujours de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique, de la chaux et éventuellement des alcalis.

Il ressort des analyses du thorium du commerce qu'il est toujours plus ou moins sulfaté. L'élimination complète de l'acide sulfurique est difficile et cela tient surtout à la faible solubilité du sulfate de thorium hydraté et à la structure de la thorine qui rend un lavage complet impossible. Tandis que du premier fractionnement de la thorine à l'état de phosphate à l'obtention du nitrate, il y a un très long chemin à parcourir par suite de nombreuses dissolutions et précipitations, il n'en est pas de même avec les sulfates dans la plupart des cas. Comme nous le savons, on désagrège les sables monazités par l'acide sulfurique. Dans le premier fractionnement des phosphates, il y a naturellement des sulfates d'entraînés. Le précipité de phosphate est visqueux et se laisse, par suite, très mal laver ; on le dissout et le précipite avec de l'acide oxalique en le chauffant directement avec cet acide ou en l'additionnant d'une solution de cet acide. Par ce traitement, l'acide phosphorique est éliminé jusqu'à la moindre trace, ce qui n'arrive pas avec l'acide sulfurique. Comme la précipitation avec l'acide oxalique a eu lieu à chaud presque tout l'acide sulfurique contenu dans le précipité de phosphate se précipite à l'état de sulfate de thorium. Les autres manipulations étant effectuées à chaud, on voit de suite que l'acide sulfurique va être entraîné jusqu'à la fin des opérations. Certaines fabriques qui travaillent en employant le procédé au sulfate opèrent de manière à éliminer les dernières portions de terres étrangères

---

(1) *Monatshefte für Chemie*, **1898**, XVIII, 687-698.
(2) *Bull. Soc. chim.*, **1896**, [3], XV, 347-349.
(3) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, **1900**, XXXIII, 1756. — Baur, D. R. P. 120013, 19 mai **1900**, 19 avril **1901**, tombé en nullité par suite de non-paiement de la deuxième annuité.
(4) *C. R.*, **1898**, CXXVII, 412.
(5) *Loco cit.*
(6) VIe Congrès international de chimie appliquée à Rome **1906**, et *Chem. Zeit. Réf.*, **1906**, 443.

dans la dernière séparation à l'état de sulfates. Comme on entraîne de l'acide sulfurique depuis le commencement du traitement jusqu'à la fin, on voit que son élimination est d'autant plus difficile que peu de temps avant la fin du traitement, il faut encore transformer le thorium brut en sulfate.

Pour éliminer toutes les impuretés, on fait digérer à chaud les sulfates avec de la soude caustique et on lave bien les hydroxydes obtenus. Après la dissolution de ces derniers dans l'acide chlorhydrique, on précipite par l'acide oxalique et décompose de nouveau les oxalates bien lavés par la soude caustique à chaud. L'oxyde hydraté qui renferme des alcalis est lavé le plus facilement par décantation, après quoi, on le dissout encore une fois et le précipite par l'ammoniaque. En dernier lieu, les hydrates d'oxydes sont séparés de la solution alcaline à l'aide d'un filtre-presse.

Si les manipulations sont bien conduites, l'oxyde de thorium ne renferme encore que des traces d'acide sulfurique qui n'ont aucune influence sur la qualité du nitrate de thorium.

Il y a là une contradiction apparente si les fabricants de thorium déclarent pouvoir avoir du nitrate de thorium facilement exempt d'acide sulfurique et considèrent comme bon pour la préparation des produits destinés à l'incandescence du nitrate renfermant de l'acide sulfurique. Une notice [1] publiée à ce sujet par la *Glühkörperfabrik* Zietz et Bruno, maintenant la *Cerofirmgesellschaft*, de Berlin pourrait expliquer ceci car elle s'accorde la priorité dans la fabrication pour avoir livré la première fois du nitrate de thorium exempt d'acide sulfurique bon pour l'emploi. Comme partout maintenant il est chauffé avec de l'eau, on peut supposer, tant d'après cette notice que d'après les considérations précédentes que, Zietz et Bruno se sont servis d'une matière première se laissant traiter plus facilement que la monazite, telle la thorite, et qui serait facilement attaquable par l'acide chlorhydrique. Comme le sable monazite n'est pas en question comme matière première il se pourrait que l'on ait eu en vue le résultat de l'attaque du sable par le carbonate de soude.

Comme Zietz et Bruno ne fabriquèrent, vu leurs propres besoins, que des quantités relativement modiques, il est très possible que l'occasion se présenta pour eux d'acheter un lot de thorite comme cela se présente encore aujourd'hui. Mais il peut très bien s'agir aussi du traitement de cendres de manchons que l'on peut dissoudre dans l'acide sulfurique.

Maintenant que nous savons qu'aujourd'hui on peut faire un usage étendu du procédé aux acétates dans la technique il n'est pas difficile de répondre à la question concernant l'obtention de nitrate de thorium exempt d'acide sulfurique surtout s'il s'agit de sulfate de thorium brut.

Revenons maintenant à l'hydroxyde de thorium pur.

Pour transformer l'hydrate en nitrate, on le dissout dans l'acide azotique pur et on évapore dans une capsule en porcelaine au bain marie aussi longtemps qu'il faut pour que le nitrate atteigne une teneur en oxyde de thorium de 49 $^0/_0$.

Le nitrate de thorium ou son sel ammoniacal peuvent être soumis à la cristallisation ; on se sert parfois de cette propriété pour avoir du thorium particulièrement pur. Les impuretés restent dans les eaux-mères.

Le nitrate de thorium cristallisé avec 12 molécules d'eau de cristallisation donne par calcination 37,95 $^0/_0$ d'oxyde, le sel séché à 100° et retenant 4 molécules d'eau 47,84 $^0/_0$. Dans la pratique on n'arrive pas à ces nombres. La dessiccation donne un sel plus pauvre en eau ; il peut aussi se produire des sels basiques peu solubles quand on a conduit l'évaporation trop loin.

Pour avoir un meilleur contrôle Fuhse, chimiste de la fabrique Kunheim et C° à Niederschöneweide près Berlin, recommande de transformer le nitrate de thorium en sel cristallisé car la préparation d'un pareil sel garantit *a priori* une teneur déterminée en thorine [2]. Ce sel que l'on a pu voir à la *Gewerbeaustellung* de Berlin se présente en pyramides quadratiques renfermant 45,5 $^0/_0$ d'oxyde ThO^2, 36,9 $^0/_0$ d'anhydride Az^2O^5 et d'eau. Sur l'acide sulfurique ce sel ne perd pas d'eau de cristallisation et n'est que peu hygroscopique. Cette opinion de Fuhse a été vérifiée et il serait à désirer que la technique s'en emparât car aujourd'hui encore c'est une calamité bien connue que la teneur variable du nitrate en oxyde.

Les fabriques américaines et allemandes de la société Auer n'évaporent point leur nitrate de thorium, mais elles le livrent à l'état liquide sous forme de sirop.

Essai du nitrate de thorium.

Le nitrate de thorium doit cristalliser incolore et une fois évaporé à sec être blanc. Une faible coloration jaune du sel ou de la solution est sans influence si elle est due à des traces de matières organiques, mais elle indique un produit inemployable si elle est attribuable à de l'oxyde de fer, de l'oxyde d'urane, de l'oxyde de cérium ou autres composés analogues. Le nitrate pur ne doit donner de coloration ni avec l'hydrogène sulfuré, ni avec les carbonates alcalins en solution dans le sulfure d'ammonium. Il doit se dissoudre dans les carbonates alcalins en excès et ne doit être précipité ni par l'ammoniaque ni par dilution de la liqueur. En la chauffant la solution se trouble et il se sépare de l'hydroxyde de thorium, qui se redissout dans un excès d'ammoniaque. La solubilité de l'hydroxyde de thorium dans les carbonates n'est pas un critérium de sa pureté car l'hydroxyde de cérium tout aussi bien que les terres yttriques partagent plus ou moins cette propriété avec le thorium [3].

Il est important que le nitrate de thorium chauffé sur une feuille de platine ou dans un creuset se ramollisse en dégageant fortement de l'acide azotique (phénomène qui rappelle les serpents du Pharaon) et abandonne un oxyde qui ne soit plus palpable à la surface de la main quand on l'a écrasé. Un pareil nitrate fournira un produit pour l'incandescence tendu, élastique qui est plus durable et par

(1) *Chemiker Zeitung*, **1905**, 1021 Handelsnachrichten.
(2) *Zeits. anorgan. Chem.*, **1897**, 115.
(3) C. Böhm. — *Loc. cit.*, I, 256.

suite plus résistant qu'une préparation venant d'un nitrate qui ne grimpe pas lors de la calcination ou reste en petite masse et fournit un oxyde dur au toucher après l'écrasage [1].

Muthmann, Baur [2] et Drossbach [3] ont trouvé que certaines terres yttriques, présentes dans toutes les monazites diminuent de 30 % le pouvoir éclairant du thorium rien qu'à la dose de 0,3 %. Les propriétés faiblement basiques du thorium rendent facile de rechercher qualitativement les oxydes étrangers, on peut même les doser d'une manière approximative.

Si l'on soumet à la précipitation fractionnée par l'ammoniaque une solution de thorium étendue de manière à ce que les 8/10 des oxydes présents soient précipités et qu'on laisse les hydrates déposés digérer à froid 18 heures sans chauffer en remuant la dissolution, les oxydes du groupe yttrique restent en solution si leur proportion ne dépasse pas 10 % de la quantité totale d'oxydes. En concentrant le filtrat de cette précipitation on voit bientôt apparaître les bandes d'absorption de l'erbium et de ses congénères, puis une large bande voisine de D à sa droite, appartenant au didyme.

L'erbium et ses congénères montrent nettement une bande large allant en s'affaiblissant entre E et *b* plus voisine de *b* quatre fortes lignes, deux bandes à gauche et à droite de la raie solaire 4 860 et au-dessous deux lignes fines à gauche et à droite de la ligne solaire C. L'yttrium, l'ytterbium, le scandium et le terbium se reconnaissent à l'aide du spectre d'étincelles ou de l'arc.

Après la séparation du thorium au moyen de l'eau oxygénée ou d'un autre réactif et le dosage du cérium, on calcule le reste des terres en yttria, dans ce cas le zircone ne peut s'extraire par l'acide fluorhydrique car le fluorure de zirconium est soluble dans l'eau [4].

Comme moyen commode de séparer des oxydes très basiques du thorium, on a la précipitation de la solution de nitrate par un alcali fixe en employant le méthylorange comme indicateur jusqu'à la teinte de transition. Le thorium est ainsi totalement précipité [5].

En suivant cette méthode de séparation, on arrive au but dans la plupart des cas sans être assuré pourtant contre toute surprise.

Pour se faire une idée de la valeur du nitrate de thorium, l'essai à l'aide d'un manchon est d'une grande importance. On prépare de la composition incandescente à l'aide du produit à essayer et quand elle a été bien disposée et que sa partie inférieure repose bien sur le brûleur, la partie supérieur formant cloche, on a une flamme peu éclairante une teinte rougeâtre caractéristique. Si le corps possède un pouvoir éclairant et une couleur blanche c'est que le thorium est insuffisamment purifié et qu'il renferme encore d'autres terres, notamment du cérium. Dans la pratique on donne plus de valeur à cet essai au manchon qu'à l'essai chimique.

Des compositions préparées pour l'incandescence imprégnées de cérium pur donnent par contre une lumière jaune d'or tout à fait différente de la teinte violacée des composés du thorium. Dans la préparation des produits destinés à l'incandescence on a bien soin d'éviter tout contact avec le cérium, car le cérium a une action extraordinaire. Il suffit de poser un composé du thorium sur une feuille de papier sur laquelle on a placé auparavant un corps incandescent ordinaire, renfermant par conséquent du cérium, pour communiquer au thorium un faible éclat. Les pointes des doigts en contact avec des compositions contenant du cérium et du thorium donnent des taches lumineuses sur des préparations à base de thorium pur.

Cette capacité de transport se manifeste seulement avec le cérium sous forme dissoute et non comme oxyde.

Quelques fabricants partagent cette erreur que des traces d'impuretés comme du fer ou du didyme abaissent le pouvoir éclairant des corps incandescents ou causent des accidents comme des trous dans les manchons. Aussi les fabricants au début du développement de cette industrie reçurent des plaintes sur leur nitrate de thorium qu'ils considéraient comme non motivées et aujourd'hui ils en reçoivent encore qui sont également inexactes. Comme exemple je citerai un cas dans lequel le fabricant de thorium dut supporter la responsabilité des trous produits dans les manchons et de certaines irrégularités que l'on y constatait. Dans un essai plus approfondi Wenghöffer montra que le tissu du manchon n'avait pas été suffisamment dégraissé et qu'une autre fois on avait fait usage d'eau distillée contenant du cuivre. Je pourrai multiplier ces exemples, mais je pourrai me borner à citer l'opinion du praticien bien connu Bruno. Le nitrate de thorium peut renfermer de faibles quantités de fer et de didyme (néodyme et praséodyme) sans que la qualité du produit en soit influencée. Il est particulièrement fréquent chez les fabricants de produits pour l'incandescence, spécialement chez les petits, de baser leur réclamation vis-à-vis du producteur de thorium sur ce fait que le nitrate rendu impur par des traces de fer et de didyme est impropre à l'obtention de bons produits pour l'incandescence. L'opinion de Bruno [6] s'accorde parfaitement avec les résultats des recherches de Kintz [7]. Je puis ici constater seulement que la présence de traces de fer et de néodyme ne peut avoir d'influence sur la bonté du nitrate de thorium.

Dans ces derniers temps particulièrement, des différents se sont élevés entre de petits fabricants et des fabricants de thorium. Ceci s'explique par suite du grand saut de prix de 66 fr. 25 à 33 fr. 75 le fabricant de produits pour l'incandescence est conduit à se libérer de son traité conclu sans baisse de prix. Il utilise alors la première bonne occasion de réclamer contre le nitrate livré, entre ensuite en contestation avec le fabricant de thorium et cherche par une analyse chimique à soutenir son opposi-

(1) Wenghoffer. — *Ber. deutsch. Ges.*, **1897**, 89.
(2) *Ber. deutsch. ges.*, **1900**, XXXIII, 2028.
(3) *Zeits. anorgan. Chem*, **1901**, 655.
(4) Drossbach. — *Journ. Gasbel. und. Wasservers*, **1895**, XXXVIII, 482.
(5) Drossbach. — *Loc. cit.*, **1901**.
(6) *Zeits. Beleucht.*, **1899**, nos 19, 20-21.
(7) *Zeits. analyt. Chemie*, **1898**, nos 37, 94-111 et 504-524 et *Ueber das Glühlicht*, communication faite le 25 mai **1898** à l'occasion du Jubilé de Frésénius et Wiesbaden.

tion. Le chimiste a trouvé des traces de fer et de didyme. Comme c'est un vieux conte que ces quantités minimes ont une influence nuisible sur la qualité du produit ce n'est pas seulement la livraison en question qu'il faut refuser mais c'est la fabrication tout entière qu'il y a lieu d'incriminer. En un mot, le fabricant de produits pour l'éclairage par incandescence veut arriver à se dégager d'un contrat qui lui est devenu par trop incommode.

Pour conclure de pareilles analyses je dois faire remarquer que je ne connais que le nitrate de thorium d'une seule fabrique qui soit exempt de fer. Toutes les autres marques du commerce contiennent plus ou moins de fer et ceci est facile à saisir, car le fer est si répandu dans l'atmosphère qu'il est extraordinairement difficile d'éliminer ces impuretés dans une fabrique. D'un autre côté les réactions du fer sont si sensibles qu'il est fort simple dans beaucoup de produits purs de provoquer la réaction du fer. La recherche du didyme est extraordinairement simple au moins qualitativement, car on n'a qu'a placer une solution concentrée devant la fente d'un spectroscope et à observer une lumière appropriée. Les composants du didyme montrent des bandes d'absorption caractéristiques qui sont visibles même dans le cas de quantités très faibles. il suffit d'avoir observé quelques-unes de ces bandes sombres pour savoir que la préparation est plus ou moins riche en didyme d'après leur force. Une détermination quantitative du didyme est inutile car nos méthodes ne sont pas suffisantes. On se sert de l'analyse spectrale et en comparant avec une solution de didyme de force connue, examinant les deux spectres et étendant la solution témoin jusqu'à avoir le même aspect qu'avec la solution à examiner, on arrive à ce but proposé. C'est le moyen auquel ont recours tous les chimistes qui ne sont pas familiarisés avec les terres rares. Il y a encore des précautions cependant à observer dans l'analyse quantitative spectroscopique si l'on veut obtenir des résultats exempts de critique. Je me laisserai entraîner encore à citer à ce propos un exemple tiré de ma propre expérience.

Le didyme considéré comme un élément jusqu'en 1886 fut dédoublé à cette époque en néodyme et praséodyme par Auer von Welsbach. Depuis ce moment nous savons que le didyme n'est pas un élément mais un corps complexe. Si l'obtention du didyme pur n'était pas chose facile, la production de ses éléments à l'état pur est incomparablement plus difficile. Il n'a pas été possible jusqu'ici de fabriquer dans l'industrie du didyme qui ne renferme que les deux composants : néodyme et praséodyme. Les travaux de Witt, Brauner, Muthmann, Roelig, Stützel, Demarcay, Meyer, Jones, Böhm, etc., ont confirmé que le didyme du commerce renferme 50 % de lanthane, de samarium et plusieurs terres yttriques.

Le *didymium purissimum* des fabricants a servi plusieurs fois à des recherches scientifiques et s'est montré, dans le sens indiqué plus haut, comme impur ; pour cette raison il a servi nombre de fois comme matière première pour l'extraction des terres rares. On pourrait donc discuter quand un chimiste qui a à donner son opinion sur un nitrate de thorium du commerce emploie pour ses déterminations du didyme un didyme du commerce. S'il a préparé une solution à 10 % de didyme avec ce produit, il n'aura vraiment que 5 % de didyme présent ; les conclusions qu'il tirera au sujet de la teneur du thorium en didyme, sont naturellement fautives dans la plupart des cas de 50 %.

Je crois que, autant que les exemples exposés ici peuvent le montrer, l'essai chimique du nitrate de thorium est un des problèmes les plus difficiles de la chimie minérale et qu'il ne peut être étudié convenablement que par des spécialistes des terres rares. Comme Witt l'a exposé dans son rapport sur le procédé Auer et comme cela a été montré dans la pratique, il n'est pas nécessaire dans la pratique de soumettre le nitrate de thorium à un essai chimique complet. Il suffit de recourir à l'essai au moyen d'un manchon, on a là un moyen extraordinairement sensible de se rendre compte de la qualité d'une préparation de thorium. Les plus grandes fabriques de thorium obtiennent leur nitrate en suivant des procédés plus ou moins bien connus et donnent un produit suffisamment comparable à lui-même. Dans un procédé de fabrication relativement pénible il peut arriver que l'une ou l'autre charge ne soit pas au degré de pureté désiré ; c'est une observation que l'on fait souvent au sujet de semblables produits dont la préparation a lieu par étapes. C'est bien connu de moi qu'une petite fabrique de thorium, qui n'existe plus aujourd'hui, par suite d'une erreur de fabrication, produisait du nitrate de thorium relativement riche en didyme. Après avoir reconnu ce fait, on en chercha la cause et après l'avoir corrigée on vit que le thorium obtenu était bon pour l'emploi. Ces phénomènes peuvent se reproduire naturellement dans les plus grandes fabriques aussi longtemps que l'homme n'aura pas été remplacé par la machine, car il peut toujours se produire une erreur soit sur le temps soit sur la quantité d'un agent de séparation. Pour cette raison chaque spécialiste excusera d'ailleurs toute livraison, qui ne sera pas sans reproche, faite au commerce. Mais de là il n'y a aucune possibilité à établir un facteur qui justifie le fabricant de produits pour l'incandescence à refuser comme inemployable le thorium fabriqué.

Frais de production du nitrate de thorium

Comme nous l'avons vu, l'industrie du thorium n'a le choix qu'entre peu de méthodes et elle se décidera seulement pour celles qui seront simples et bon marché, de sorte que le fabricant devant la baisse de plus en plus accentuée du nitrate de thorium a à compter de plus en plus avec ses frais. Si nous faisions abstraction du prix de la matière première, nous voyons tout d'abord que le produit le plus cher est l'acide oxalique. Celui qui emploie le procédé aux acétates, doit compter avec le prix relativement cher de l'acide acétique ou de son sel ammoniacal.

L'acide sulfurique, le carbonate de soude, la soude caustique sont des produits bon marché. Les prix des produits purs comme l'acide azotique et la soude entrent peu en ligne de compte parce que l'on en emploie peu en comparaison avec les autres produits. Pour traiter une tonne de sable à 5 % de monazite, on compte comme salaire et produits de 1 000 à 1 125 francs et d'une tonne de ce sable à 5 % de monazite, on extrait 80 kilogrammes de nitrate de thorium. Prenons maintenant comme base du prix de la monazite, celui de la convention Gordon et de Freytas à 575 marks (718 fr. 75) la tonne

de sable à 5 $^0/_0$ de monazite, on arrive pour le prix du kilogramme à 17-19 marks (21 fr. 25-23 fr. 75). Il n'est pas besoin de dire que certaines fabriques, et particulièrement les plus anciennes, travaillent encore d'une manière plus lucrative. Je sais de source autorisée qu'une fabrique renommée obtient son nitrate de thorium au-dessous de 17 marks.

Il peut être intéressant aussi de donner le prix de l'installation d'une fabrique. On compte en général pour une production de 50 à 100 kilogrammes de nitrate de thorium de 60 000 à 100 000 marks soit 75 000 à 125 000 francs. Si l'on considère le profit élevé relativement que l'on en a tiré, on doit considérer le capital d'installation comme très peu élevé.

Fabrication du nitrate de cérium.

A peu d'exceptions près tous les procédés de séparation du cérium reposent sur sa transformation en peroxyde et sur la séparation qui s'en suit à l'état de sel basique difficilement soluble, ou de sel double. Dans la technique, on utilise comme matière première les résidus, les carbonates cités plus haut, qui sont dissous dans l'acide chlorhydrique et précipités par l'acide oxalique. Les oxydes de la cérite rouge brun obtenus par une forte calcination sont chauffés dans l'acide azotique jusqu'à solution complète et après la solution obtenue, sont traité par un des deux procédés décrits ci-dessous.

Nitrate double ammoniacal cristallisé

Cette méthode préconisée par Auer repose sur la facile cristallisation du nitrate de cérium ammoniacal (1).

Pour dissoudre l'oxyde de cérium dans l'acide azotique on ne lui ajoute pas la totalité de l'azotate d'ammoniaque, puis on laisse reposer 12 heures afin de séparer le plomb, le cuivre, etc. A la solution claire on ajoute alors les 3/4 du poids d'oxyde de nitrate d'ammoniaque et l'on évapore jusqu'à ce qu'il se produise des cristaux à la surface. On laisse refroidir et on rassemble les cristaux, lave avec un peu d'acide sulfurique étendu, redissout les cristaux et continue jusqu'à ce que l'oxyde de cérium soit pur. Il n'y a pas lieu d'insister plus ici sur les particularités de la méthode car je l'ai traitée dans mon ouvrage sur les terres rares (I, 419.)

Méthode aux nitrates basiques

Le cérium se distingue des autres terres par l'existence d'un oxyde très résistant qui ne forme de sels basiques que très difficilement. Cette propriété est employée depuis très longtemps pour la préparation de la cérite.

La solution azotique des terres cériques dont on a parlé plus haut est évaporée jusqu'à consistance sirupeuse et coulée dans un grand excès d'eau, acidulée par l'acide azotique. On décante alors le précipité jaune qui s'est produit, le lave, le redissout dans l'acide azotique et le reprécipite encore une fois jusqu'à ce que l'on ait de l'oxyde de cérium pur. Dans ce cas comme dans tous ceux où il s'agit de la préparation des terres rares, je renvoie à mon ouvrage (2) et fais remarquer que l'industrie emploie ces deux méthodes. L'obtention d'un kilogramme de nitrate de cérium revient, après calcul, à 3 à 5 marks (3 fr. 75 à 6 fr. 25). Comme pour 100 kilogrammes de nitrate de thorium on a 1 kilogramme de nitrate de cérium que quelques fabriques donnent gratuitement quand on en prend par grandes quantités on voit que le prix du nitrate de cérium ne joue aucun rôle.

Méthode au permanganate de potassium

La séparation du cérium des autres terres rares au moyen du permanganate de potassium repose sur ce que le sesquioxyde de cérium hydraté ou en solution neutre se transforme en bioxyde sous l'action de ce réactif d'après l'équation suivante :

$$3\,Ce^2O^3 + 2\,KMnO^4 + H^2O \quad = \quad 6\,CeO^2 + 2\,KOH + 2\,MnO^2.$$

Drossbach (3) a fait bréveter ce procédé et l'a exploité lui-même dans sa fabrique. Après sa mort, le brevet n'a plus été maintenu et il est tombé dans le domaine public. Nous empruntons ce qui suit à une indication de Drossbach :

« On dissout 75 kilogrammes (4) du mélange de carbonates bruts, tous produits de la fabrication du thorium, dans 218 kilogrammes d'acide chlorhydrique. Une fois la dissolution achevée, on ajoute dans la solution neutre et pas trop étendue (c'est le résultat de recherches préliminaires empiriques) encore 24 kilogrammes du mélange de ces carbonates et assez de permanganate de potassium pour que celui-ci soit en excès ; il faut 28 kilogrammes de permanganate. Il se sépare alors du bioxyde de manganèse avec un léger dégagement d'acide carbonique et en même temps du cérium, du manganèse accompagnés de chlore et d'acide carbonique ; on presse ce précipité et on le lave. Un pareil précipité a été employé comme oxydant vis-à-vis des combinaisons organiques par les fabriques d'aniline (5) ; il est facile de le transformer en oxalate à l'aide de l'acide oxalique. Le cérium ainsi produit contient

---

(1) *Sitzungsberichte der Wiener Akademie*, **1885**, classe II, XCXII, 318 ; *Monatshefte für Chemie*, VI, 667 ; E.-P. **1886** n° 9806 ; A.-P. **1888**, 377701.

(2) *Die seltenen Erden*, Leipzig, **1905**.

(3) D. R. P. 143106, 6 juillet **1903**, tombé en 1903 par suite de non paiement d'annuités ; *Ber. deutsch. ges.*, **1896**, XXIX, 2453 : *Jarhesbericht*, **1897**, I, 1026 ; *Zeits. anorgan. Chem.*, **1901**, n° 26657.

(4) Calculés en oxydes.

(5) D. R. P. 158609, 18 février **1902**, 1er mars **1905**. — Hermann Kraft, *Diss. Polyt.*, Munich, **1903**. — Foerster, *Zeits. für Elektrochem.*, **1903**, IX, 634 ; *Chem. Zeit*, XXIX, 581 ; *Chem. Zeits.*, **1905**, IV, 484. — Marosches, *Journ. für prakt. Chem.*, **1904** [2], LXX, 129. — Garelli et Barbieri, VIe Congrès de chimie appliquée, **1906**, et *Chem. Zeit.*, Ref. 9 mai **1906**, 433.

o,6 % de sesquioxyde de didyme Di^2O^3. On précipite les oxydes de la solution le plus aisément par les alcalis. Ceux-ci ne renferment que o,4 % de bioxyde CeO^2.

Comme on le voit on n'a employé dans ce procédé que les 3/4 de l'acide chlorhydrique nécessaire pour la solution des carbonates. On a 66 kilogrammes de bioxyde CeO^2 et 38 kilogrammes de sesquioxydes R^2O^3. En évaluant les terres en R^2O^3 il faut employer par kilogramme de CeO^2 o,424 kil. de permanganate.

L'oxygène de l'air peut déjà fournir à lui seul une action oxydante que les agents oxydants ajoutés en petite quantité rendent plus énergique. C'est là dessus que repose le deuxième procédé de Drossbach.

Comme les sels alcalins n'ont pas d'action décomposante lors de l'oxydation au moyen du permanganate, on remplace le carbonate nécessaire dans la liqueur par une précipitation par la soude.

La solution des chlorures renferme 27 kilogrammes de CeO^2 et 55 kilogrammes d'oxydes R^2O^4 ; on lui ajoute 123 kilogrammes de soude en cristaux. Au bout d'une agitation prolongée pendant plusieurs heures, on ajoute à la bouillie consistante 12 kilogrammes de permanganate de potassium en solution. Le dégagement de gaz carbonique est moins vif et dure plusieurs jours. Le précipité pressé et égoutté est alors libéré du didyme. et les terres de la solution ne renferment que les o,4 % de CeO^2.

Comme le carbonate brut renferme toujours de notables quantités d'acide silicique, de sable, de débris ligneux, ces impuretés restent mêlées au précipité obtenu dans le premier traitement. Il est possible alors après le deuxième traitement, d'employer des liqueurs filtrées et l'on arrive à un produit pur. Au lieu de permanganate de potassium on a employé le chlore. Ce dernier n'est à considérer que lorsqu'on l'a à l'état de sous-produit ne trouvant aucun autre emploi (1).

La convention du thorium et les outsiders.

Dans la *Chemische Industrie* **1906**, 2, j'ai essayé d'exposer les conditions commerciales des sables monazités qui sont de la plus grande importance pour l'industrie du thorium et je pourrai dire dans lesquelles elle est avantageuse ou non. Je termine ma publication en souhaitant que les régulateurs naturels du prix, la demande, l'offre et l'emploi. puissent amener des conditions normales avec lesquels la branche la plus moderne de l'industrie chimique puisse atteindre son importance complète pour l'industrie et l'éclairage.

Bientôt la chute du prix du thorium de 53 à 27 marks qui s'est produite a été un apport intéressant pour la convention allemande du thorium Comme la convention faisait part de cette descente à ses membres dans une circulaire sèche sans aucun commentaire les causes de cette saute de prix ont donné cours aux interprétations les plus contradictoires

Une fois on disait que la convention, dont le contrat avec Gordon et de Freytas, les fournisseurs de monazite courait jusqu'au 1er juillet 1907, voulait par suite de la baisse, obtenir de meilleures conditions. Cette opinion paraît pourtant très invraisemblable,car la convention était exposée au danger que Gordon et de Freytas entreprennent des livraisons à des outsiders. L'hypothèse suivante sonne d'une manière plus étonnante : la convention voulait frapper la concurrence par le subit avilissement de ses matières premières. L'action de ce mouvement dans les prix, se manifesta pourtant dans un temps assez court.

Pour enlever aux outsiders la possibilité d'obtenir du nitrate de thorium à partir des cendres, la convention chercha un moyen qui décèle tout d'abord peu de logique ; elle transformait chaque kilogramme de cendres, valant 50 marks, en 1.250 kil. de nitrate de thorium et elle réduisait par là le prix du nitrate de 50 à 53 marks de 40 marks. La reconnaissance de cet acte de libéralité ne tarda pas à se manifester ; partout les fabricants de produits pour l'incandescence achetèrent des cendres et se servirent de la convention pour avoir du nitrate de thorium à peu de frais par échange. Cette manœuvre s'étendit à un tel point, que l'on achetait les cendres çà et là gramme par gramme. On cite même un gros commerçant qui était arrivé à en réunir 100 kilogrammes de toutes les parties du monde.

La convention dut payer plus cher son sable monazité et par suite du trafic des cendres, elle fit un profit très mauvais avec son nitrate de thorium. On sut plus tard que plusieurs fabricants de nitrate de thorium avaient perdu leur argent rapidement et sans effort en spéculant sur le nitrate de thorium et qu'ils eurent de grosses différences en 1904. Le stock de thorium ne pouvait être entièrement travaillé et d'autre part on ne pouvait le débiter sans perte. Il arriva en 1905 des quantités telles de thorium sur le marché que plusieurs fabricants de produits pour l'incandescence reçurent par échange plus de nitrate de thorium qu'ils n'en pouvaient utiliser. Cet excédent était pris à 42-45 marks en quantité de 500 kilogrammes jusqu'à fin 1905. Dans les premiers jours de 1906, la convention du thorium offrit 300 kilogrammes de nitrate à 38 marks Dans de telles conditions il semble extraordinaire que la convention ait pu vendre avec effort son nitrate 53 à 50 marks

D'après Bruno aucun des grands fabricants de produits pour l'incandescence n'a jamais payé les prix établis par la convention du thorium ; ces prix n'ont jamais existé que sur le papier.

La « Deutsche Gasglühlicht-gesellschaft » se réunit à la « Chemische Fabrik Germania d'Oranienbourg (qui jusqu'alors se procurait son sable par l'intermédiaire de la convention et seulement en quantité correspondante à la consommation de la « Expert Gasglühlicht-gesellschaft de Weissensee ») qui s'était assuré une propre source de thorium. Comme d'autre part l'importante fabrique de produits pour l'incandescence Rich-Feuer et Co avait été achetée par la « Deutsche Gasglühlicht-gesellschaft » la « Germania » se vit à la tête de trois grandes fabriques pour livrer du nitrate de thorium en rompant avec la convention.

(1) Böhm. — *Zeits. argew. Chem.*, **1903**, no 47.

Dans ces conditions la convention n'accorda naturellement plus un gramme de sable monazité à la « Chemische Fabrik Germania ». Mais Feuer avait songé à parer à cette éventualité et s'était tourné vers d'autres sources de sable. Il arriva à s'en faire importer de l'intérieur du Brésil par l'intermédiaire d'une maison de Paris. La préparation du sable s'effectue dans la machine de Humboldt; antérieurement, j'ai indiqué que son emploi était borné à la Caroline alors que son utilisation est générale et j'en fais ici la rectification.

La convention a pu obtenir à la suite des sauts de prix du nitrate de thorium que le sable monazité de la Caroline, traité auparavant par quelques outsiders ne soit plus pris en considération aujourd'hui par les fabricants de thorium en Allemagne par suite des frais élevés auxquels son traitement conduit. Les gisements sont au loin dans l'intérieur du pays, de sorte que les frais de transport sont notables. Avec un prix de 53 à 50 marks par kilogramme pour le nitrate de thorium, on pouvait très bien encore compter 300 marks $^0/_0$ par tonne, c'est à-dire que du sable à 5 $^0/_0$ se payait 1 500 marks par tonne. A ce compte, les fournisseurs de monazite y trouvaient bien leur compte. D'un autre côté les conditions sont devenues autres depuis que le prix du nitrate de thorium est descendu à 27 ou 26 marks. La convention tire son sable monazité de chez Gordon et de Freytas sur le pied de 115 marks $^0/_0$ la tonne, elle paie donc la tonne à 5 $^0/_0$ 575 marks (il y a dans mon travail sur le sable monazité une erreur sur le prix, j'ai indiqué 150 marks la tonne, ce qui doit être corrigé). A un tel prix on ne peut plus livrer le sable de la Caroline et la Caroline est donc mise en dehors du marché allemand par ce fait. Les fabriques américaines qui enrichissent leur sable dans la Caroline pourrait faire concurrence à la convention en Amérique si elles se trouvent dans certaines conditions, car on sait qu'il y a sur le nitrate de thorium un droit de douane relativement élevé.

Voici quelle a été la production de la Caroline d'après les données d'un géologue américain Joseph Hyde Pratt (1).

Années	Livres	Valeur en dollars	Années	Livres	Valeur en dollars
1893	130 000	7 600	1899	350 000	20 000
1894	546 855	36 193	1900	908 000	48 505
1895	1 573 000	137 150	1901	748 736	59 262
1896	30 000	1 500	1902	802 000	64 160
1897	44 000	1 980	1903	773 000	58 694
1898	250 776	13 542	1904	685 199	79 438

Les sauts brusques du prix du nitrate de thorium, portèrent un coup sensible aux outsiders principalement qui, en plus du prix élevé payé pour les cendres, possèdent des gisements de plus ou moins grande étendue et cela mit en question l'existence de plus d'une exploitation.

Le krack du thorium montra une fois de plus la puissance inquiétante des cartels. Schwarz écrivit à ce sujet dans la *Finanz und Handelsrevue* du 19 janvier 1906 :

« Après un an de gâchis dans les prix usuraires des cartels celui qui traite les matières premières est frappé d'un jour sur l'autre de 50 $^0/_0$ de perte sur la matière première achetée trop cher et dans le cas où il peut supporter ce choc, il subit dans sa fabrication un arrêt prolongé par suite de la spéculation. Ce krach du thorium nous fournit une image puissante de l'activité du vampire le cartel ».

Une conséquence ultérieure de l'abaissement du nitrate de thorium a été une diminution de prix des produits pour l'incandescence ; la concurrence de plus, entre les divers fabricants a amené encore une diminution. Pour celui qui avait de grandes réserves de thorium ce fut une situation bien pénible. La position des fabricants qui avaient traité avec la convention était un peu meilleure car les contrats portaient une clause concernant la baisse.

Ces circonstances ont amené quelques fabriques de l'industrie par incandescence à faire un appel dans lequel on examinait la politique des prix de la convention du thorium et engageait les fabricants de produits pour l'incandescence, à conclure un accord.

Dans une réunion tenue le 24 janvier 1906, quarante-cinq fabriques de l'industrie de l'éclairage par incandescence étaient présentes. Des conversations de plusieurs heures ne conduisirent à aucun résultat.

Un dernier saut de prix a été provoqué par la découverte de produits thorifères au Japon, au Queensland, en Tasmanie, dans le Nigerie du Sud, au Transvaal. Les données reproduites dans la presse ne correspondent pas à la vérité et ne poursuivent qu'un but, celui d'amener la formation des Sociétés. La teneur en 12 $^0/_0$ de thorite attribué à la monazite du Transvaal a été réduite par une analyse précise à 2,5 $^0/_0$ effectuée par un chimiste allemand (2).

Si nous résumons nous pouvons attribuer aux faits suivants les perturbations du prix du nitrate de thorium :

1° Le mouvement flottant produit par l'échange des cendres ;

2° La surproduction du nitrate de thorium.

3° L'arrivée de plus en plus grande de sable monazité de la Caroline ;

4° La concurrence très désagréable apportée non seulement en Allemagne, mais en Amérique et en France ;

5° Le système de fusion récent des fabricants de produits pour l'incandescence et l'exploitation de leurs propres fabriques de thorium.

---

(1) *The North Carolina Geolagical Survey Economie Papen*, Raleigh, **1905**, 48.

(2) Böhm. — *Das Vorkommen der seltenen Erden, Chemische Industrie*, **1906**, n° 13 ; *Queensland monazite Bull. of imperial Institute*, **1905**, III, 233 ; *Mining Journal of the Quensland's Goverment*, mars **1906** ; *Neue Hamburger Börsenhalle*, **1906**, 253 ; *Colonial Report Miscellaneous*, avril **1906**, n° 33 ; *Transvaal Leader* et *Neue Hamburger*, **1906**, n° 280.

Ces facteurs pourront bien ensemble placer la convention dans l'alternative d'entreprendre une dernière tentative pour ne pas avoir un plus petit débit de nitrate de thorium obtenu avec le sable monazité que l'année passée.

Je considère cet acte comme une mesure douteuse de la convention, contre laquelle Gordon et de Freytas se sont trouvés sans puissance, car leurs mains étaient liées ; la convention des fabricants de thorium a seul le droit de trancher sur la question du prix du nitrate de tharium.

Les préparations commerciales de thorium et des autres terres rares.

Fresenius, Hintz, Landolt et Witt sont arrivés dans leur rapport sur le procédé Auer à cette conclusion que les sels de thorium du commerce en 1886, l'année de la délivrance du brevet Auer von Welsbach, nº 41947 contenaient régulièrement du cérium mais en quantités variables, suivant le degré de pureté et l'efficacité de la méthode suivie pour la purification.

Ces produits n'étaient pas encore dans le commerce en 1886 à proprement parler. A cette époque, comme cela arrive, des maisons allemandes avaient entrepris, soit pour compléter des collections de produits chimiques, soit dans un but scientifique de préparer des terres rares décrites dans les publications contre rémunération et dans un laps de temps mesuré. Il est alors arrivé que quelques fabriques ayant l'habitude d'exposer des produits de cet ordre reçurent des commandes pour des produits de ce genre et les inscrivirent dans leurs catalogues. Witt s'est servi avant et après 1886 de produits de cet ordre. Mais il arriva fréquemment que ces produits payaient plus souvent de mine que de valeur et ne satisfaisaient pas aux questions de pureté exigées. Comme exemple je puis citer les faits suivants :

En 1892, à une époque où les terres rares avaient atteint le summum d'intérêt, Schottländer [1] travaillait les terres rares et employait comme matière première un produit désigné sous le nom de *cerium oxalicum purissimum* ou bien encore du *cerium carbonicum purissimum*. Ces produits cérifères correspondaient d'autant mieux à leur fière désignation de purissimum que Schottländer en avait retiré à côté de 1 400 grammes de sel de cérium vraiment pur 818 grammes de terres exemptes de cérium qui contenaient moitié de lanthane et moitié de didyme et de terres yttriques. Plus tard Koppel [2] utilisa le *cerium oxydatum purum* de Merk contenant 22 % de terres cériques et Mengel [3] du *cerium* dit *nitricum* de Merk ainsi que du *cerium oxydatum purum* de couleur brune à 42,5 % de cérite.

Meyer, Marckwald et Jacoby [4] eurent recours au *cerium oxalicum oxydulatum purum* à 3,30 mark le kilogramme et contenant 33 % d'oxalate de cérium de la même fabrique. Böhm [5] employait de grandes quantités d'oxyde de cérium de Merk à 3 mark le kilogramme. Un exemplaire de *cerium oxalicum* médicinal du commerce renfermait d'après Böhm : 51,35 de Ce^2O^3 ; 24,14 de La^2O^3 ; 16,20 de Nd^2O^3 et 8 de Pr^2O^3. A cela il faut ajouter des traces de samarium ainsi que 0,2 % de terres yttriques. Ce produit convenait très bien comme matière première du cérium. Vera Krilitschewsky étudia un carbonate de cérium commercial [6] et trouva des oscillations dans sa composition. En moyenne on pouvait y terminer 32 à 38 % de CeO^2 mais quelques échantillons en contenaient jusqu'à 55 %. On y trouvait 1,5 % de silice avec des quantités moindres d'acides phosphorique et sulfurique, avec des traces de fer, de magnésium et de chaux.

Les impuretés oscillaient entre 2 et 21 %. Les oxydes de cérium provenant de chez Kunheim et Cº à Niéderschöneweide, près Berlin renfermaient d'après Scheidemandel [7] de grandes quantités de chlorures de calcium et de sodium, du fer et des sulfates ; avant leur traitement il fallait leur faire subir une purification correspondante.

Witt en 1896 avait acquis à un prix élevé d'une des usines de produits chimiques les plus renommées d'Allemagne un produit considéré comme constitué par des matériaux yttriques purs et que déjà sa couleur rosée fortement faisait considérer comme contenant une assez forte dose d'erbium et un autre produit à base d'erbium qui n'était pas rouge mais seulement coloré en jaunâtre et renfermait par conséquent une impureté abondante et d'autres corps. Muthmann et Böhm [8] ainsi que L. Hermann [9] ont fait des publications à ce sujet. Tomow de Francfort s'était procuré de chez Merck plusieurs kilogrammes de ce produit et Muthmann eut cette matière à sa disposition. On put constater que l'*yttrium oxydatum purum* qui ne se composait que partiellement d'yttria renfermait aussi d'autres terres rares. L'équivalent déterminé par Postius [10] sur l'yttria pure préparée par Merck se trouvait entre 39 et 40 et sa composition correspondait à celle de l'oxyde de xénotyme. De l'oxalate d'Erbium de Drossbach fut travaillé comme erbium par Arnold [11] et pourtant il se composait d'erbium, yttrium, ytterbium et terbium.

Nous pouvons maintenant sans nous étendre plus longuement sur ce point que si en 1886 il y avait des sels de thorium dans le commerce ceux-ci ne formaient qu'une série de préparations brutes même quand ils étaient vendus sous le nom de chimiquement pures. Aucun chimiste ne se laissera éblouir

(1) *Ber. deutsch. Ges.*, **1892**, XXV, 378.
(2) *Zeits. anorg. Chem* , **1898**, XVIII, 306.
(3) *Zeits. anorg. Chem.*, **1899**, 67.
(4) *Ber. deutsch. Ges.*, **1900**, 3003 ; *Zeits. anorgan. Chem.*, **1901**, XXVII, 361 ; Jacoby, *Dissert.*, Berlin, 23.
(5) *Die Zerlegbarkeit des Praseodyms usw.*, Halle, **1900**, *Zeits. anorgan. Chem.*, **1902**, XVI, 372 ; *Chem Zentralbl.*, **1902**, 1194 ; *Zeits. anorgan. Chem.*, **1902**, 1282 ; *Pharm. Zeitung.*, **1902**, XLVII, 297.
(6) *Diss. Giessen.*, **1904**, 18-19.
(7) *Diss.*, Munich., **1905**, 40.
(8) *Ber. deutsch. Ges.*, **1900**, XXXIII, 43.
(9) *Diss. Polyt.*, Munich, **1906**, 30.
(10) *Diss. Polyt.*, Munich, **1902**, 10.
(11) *Dis.*, Erlangen, **1905**, 47.

par des affirmations non controlées et quand il voudra avoir un produit pur il devra le soumettre tout d'abord aux essais nécessaires. C'est ici peut-être le lieu de constater combien d'erreurs ont été commises en affirmant l'absence du cérium dans des préparations à base de thorium parce que l'on se servait de la réaction de Lecoq de Boisbaudran d'une manière fautive. Cette réaction possède une grande sensibilité, mais on ignore généralement qu'elle est gênée par la présence de thorium en grandes quantités. Pour essayer des produits thorifères au point de vue de leur teneur en cérium il est nécessaire d'après Witt de précipiter d'abord le thorium par l'hyposulfite, puis de précipiter les eaux-mères par l'ammoniaque, de dissoudre le précipité dans l'acide chlorhydrique et de faire réagir ensuite l'eau oxygénée. En opérant ainsi Witt a pu même dans le thorium préparé dans le commerce reconnaître des traces de cérium.

C'est un fait connu que les préparations du commerce ne sont pas comparables entre elles encore aujourd'hui. D'après Muthmann et Baur (1) le pouvoir émissif varie dans des limites très étendues. Ces expérimentateurs attribuent ces différences à la présence de petites quantités de terres yttriques, point sur lequel Drossbach (2) a déjà insisté.

Mutthmann et Baur ont étudié par la méthode de la luminescence cathodique différents nitrates du thorium du commerce en 1900 et ont établi que ceux-ci renfermaient encore comme impuretés des terres rares.

Pour obtenir des produits thorifères plus purs ces chimistes ont utilisé la méthode aux chromates que Muthmann et Böhm (3) avaient employée antérieurement pour la séparation des terres yttriques. Les impuretés consistaient principalement en terres yttriques à côté de petites quantités de néodyme et de praséodyme, 0,3 °/₀ le cérium formant un tiers de cette portion principalement, car son pouvoir éclairant rappelait celui des corps incandescents d'Auer. Le nitrate de thorium ainsi purifié fut additionné de 1 °/₀ de cérium à la manière ordinaire et on fit des mesures photométriques parallèles avec le produit dit métathor de Drossbach. On put voir que le manchon fabriqué avec ce nitrate de thorium purifié était de couleur notablement plus jaune que le metathor qui avait une teinte verte et qu'il avait un éclat 1,3 à 1,4 plus clair que ce dernier. Il découle de là que la différence de qualité entre le nitrate de thorium du commerce et le thorium préparé par la méthode aux chromates repose essentiellement sur le pouvoir émissif de la composition incandescente, ce qui est attribuable aux terres rares qui se trouvent comme impuretés L'explication de cet inconvénient repose sur l'emploi de nitrate de thorium défectueux dans la fabrication. Muthmann et Baur ont proposé de soumettre de pareils produits à la luminescence cathodique ou mieux de les fractionner par le chromate de potassium et de les débarrasser des terres étrangères par ce procédé.

Mais la technique paraît maintenant donner plus d'attention aux terres yttriques au moins depuis que Muthmann et Baur ont montré que les produits incandescents de Drossbach dits metathor donnaient la même lumière jaune que les corps incandescents préparés au moyen de thorium purifié.

Dans les années précédentes j'ai fractionné quelques préparations du commerce et au moyen du chromate de potassium et j'ai obtenu en fin de compte de petites quantités d'un chromate foncé vert olive. La solution de potasse ne donnait dans les dernières solutions aucun précipité. L'oxalate obtenu aux dépens du chromate vert olive se montra comme contenant surtout de la thorine. J'ai trouvé comme Muthmann des terres yttriques dans certaines préparations et cependant celles-ci ne provenaient pas de fabriques réputées pour la plupart. Je ne veux pas dire pourtant qu'il ne faut comprendre dans cette désignation que de petites fabriques, car j'ai vu du thorium à peine employable sortir de fabriques importantes.

Il y a encore une question à examiner c'est si les impuretés ordinaires du cérium ont une influence sur le pouvoir éclairant des corps incandescents. Les expériences de Muthmann et Baur parlent contre cette supposition ; il est tout à fait indifférent d'employer du nitrate renfermant du didyme du commerce ou de se servir de produits purs si une couche de 30 centimètres d'épaisseur d'une solution à 20 °/₀ ne laisse voir aucune bande d'absorption.

Le sel de cérium ne doit pourtant pas être absolument impur. Une préparation qui contient 0,5 °/₀ de terres colorées se distinguerait tout à fait d'une terre absolument pure en ce qui concerne ses aptitudes à l'emploi. Muthmann et Baur considèrent ceci comme très invraisemblable, car ce 1/2 °/₀ ne fait que 5 : 100 000 de la masse du corps incandescent. Les impuretés du thorium doivent jouer un rôle plus important.

D'après la théorie des corps incandescents de Le Chatelier et Boudouard (4) d'après laquelle son économie réside en ce que le corps incandescent possède avant tout au point de vue de l'éclairage très peu de radiations de l'infra rouge, il est facile à comprendre qu'en général chaque corps étranger doit influencer le pouvoir éclairant. Ce sera à ceux qui augmentent le rayonnement dans l'infra rouge et par cela diminuent le rayonnement que le corps incandescent perd la haute température nécessaire pour l'éclairage normal.

En ce qui concerne le degré de pureté du cérium Bruno (5) a une autre opinion que Muthmann et Baur. D'après lui différents produits cériques provenant de différentes fabriques (ceci se passe en 1899) diffèrent d'action sur la composition incandescente de telle sorte que la qualité du cérium doit être mise en question. Les fabriques de produits chimiques ont reconnu cela récemment et elles attribuent une grosse importance à la pureté du cérium.

Des compositions pour l'incandescence contenant du nitrate de cérium d'une fabrique réputée montraient une tendance à la formation de fentes ; ils étaient pourtant spectroscopiquement exempts de

(1) *Ber. deutsch. Ges.*, **1900**, XXXIII, 2028.
(2) *Zeits. angew. Chem.*, **1901**, n° 26, 655.
(3) *Loc. cit.*
(4) *C. R.*, CXXVI, **1861** ; Böhm, *Das Glühlicht*, Leipzig, **1905**, 211-233.
(5) *Zeits. f. Beleucht.*, **1899**, V, 244-246 et Böhm, *Loc. cit.*, 191-192.

didyme. Avec le cérium d'une des autres fabriques on avait obtenu dans les mêmes conditions des corps éclairants jaunes quoique ce nitrate de cérium n'ait point eu une haute teneur en oxyde par laquelle on aurait pu expliquer la coloration jaune, car avec 1,4 % de cérium le corps incandescent montre une lumière jaune. L'emploi d'une troisième préparation montra une diminution notable de la lumière après 24 heures de combustion. Comme le thorium dans toutes ces expériences provenait de la même fabrique et d'une même série de livraisons on peut se rendre compte de l'importance de la qualité du cérium ; il ne faut donc pas mettre en cause le didyme pour ces accidents.

Le mélange de terres restant après la séparation de la thorine (ce que l'on a décrit plus haut comme carbonates) n'est traité qu'en petite quantité pour la fabrication du nitrate de cérium, car le mélange pour l'incandescence n'en contient que 1 %. Seulement quelques fabriques ont eu le grand courage de traiter de grandes quantités de ces résidus pour les autres terres.

Le premier chimiste qui ait préparé des terres rares à un état de pureté inconnu jusque-là dans la technique fut un américain, Waldron Shapleigh, chimiste de la fabrique de thorium de la « Welsbach Company », à Gloucester-city (N.-J.). Il entreprit des fractionnements méthodiques répétés plus de mille fois des nitrates doubles ammoniacaux des terres rares. Ce chimiste qui a rendu de réels services par cette méthode, a montré en 1893, à l'Exposition de Colomb, à Chicago, les résultats de son procédé dans une série de préparations dans lesquelles il était facile de suivre les progrès réalisés dans la purification.

Dans la cristallisation fractionnée des nitrates doubles ammoniacaux, non seulement on arrive au lanthane pur, mais aussi à la séparation du didyme en ses composants. La plupart des chimistes ayant visité l'Exposition de Chicago ont vu, pour la première fois, les sels de ces nouveaux éléments : néodyme et praséodyme et en quantité de plusieurs kilogrammes. Les sels de néodyme sont rose bleuté et ceux de praséodyme vert pomme. Plus un sel de ces métaux renferme de l'autre métal et plus sa couleur devient trouble et s'éteint jusqu'à ce que, pour un mélange à rapport déterminé, on ait la couleur rose connue du didyme ordinaire. Ceci rappelle les deux métaux connus depuis longtemps et que l'on rencontre toujours associés : le cobalt et le nickel.

La fabrique de Gloucester-City avait déjà préparé, en 1893, plus de 1 000 kilogrammes de sels de lanthane et de zirconium ; sa production en sels de thorium purs allait au delà de plusieurs centaines de kilogrammes. On sait qu'au début le produit employé par Auer pour l'éclairage par incandescence se composait de lanthane et de zircone, d'où la grande consommation de ces terres au début.

Les sels suivants avaient été exposés par la même fabrique en quantité ne descendant pas au-dessous de 250 grammes.

Sels de zirconium : hydrate, nitrate, carbonate, oxychlorure et sulfate double potassique.

Sels de lanthane : oxyde, hydrate, carbonate, nitrate, sulfate, oxalate, nitrate double ammoniacal et sulfate double potassique.

Sels de thorium : oxyde, nitrate et sulfate.

Sels de cérium : oxyde, oxalate, sulfate, nitrates céro et cériammoniacaux.

Sels d'erbium et de terbium : oxydes, nitrates et oxalates (il ne s'agissait ici naturellement que de sels à haute teneur puisque la préparation du terbium à l'état pur n'a été indiquée que plus tard par Urbain).

Sels de néodyme et de praséodyme : oxydes, hydroxydes, peroxydes, carbonates, chlorures, nitrates, sulfates, oxalates, phosphates, nitrate double ammoniacal et ferrocyanure.

On voyait, en plus, une collection de trente-quatre flacons renfermant de grandes quantités de nitrates doubles ammoniacaux de lanthane, néodyme et praséodyme en proportions variées comme la cristallisation fractionnée peut les donner méthodiquement.

On devra ajouter qu'une exposition de cet ordre aurait été tenue comme impossible quelques années auparavant. D'un autre côté, il est juste de reconnaître qu'en plus du concours financier, il a fallu dépenser pour cela une somme inaccoutumée d'énergie, de temps et d'ingéniosité pour arriver à ce résultat (1).

Les préparations de néodyme et praséodyme de Shapleigh ont conduit à de nombreux travaux scientifiques qui ont montré que ces produits n'étaient pas purs au sens scientifique du mot. Le praséodyme renfermait environ 20 % de lanthane, mais pas de néodyme et de samarium, ce qui n'a rien d'étrange pour celui qui connaît le procédé de cristallisation des nitrates doubles ammoniacaux. Le spectre d'absorption du néodyme montrait un nombre de lignes extraordinaire. A côté des raies très nettes du néodyme, les raies du praséodyme étaient encore faiblement visibles ; en solution concentrée, on apercevait dans le rouge et le violet des raies de l'erbium et du terbium. La teneur en praséodyme pouvait être de 3 % (2).

L'emploi de la cristallisation fractionnée des nitrates doubles ammoniacaux ne pouvait conduire Shapleigh à de meilleurs résultats ; des modifications diverses amenèrent à des résultats notablement meilleurs. Demarçay (3) est passé du fractionnement des nitrates ammoniacaux à celui des nitrates doubles magnésiens. Il les faisait recristalliser en solution azotique et arrivait à une séparation plus rapide et plus complète, particulièrement pour les nitrates doubles très solubles dans l'eau de néodyme, de samarium et de gadolinium. Le résultat le plus beau de ce procédé fut de conduire à la découverte de l'europium.

La maison Chenal, Douilhet et Cie, dans sa fabrique de Billancourt, a pu, dans un traitement poursuivi systématiquement des résidus des sables monazités, avec l'aide de Demarçay et en employant les modifications de l'ancienne méthode de séparation, séparer complètement les différentes terres avec

(1) Witt. — *Chemische Industrie*, **1894**, XVII, 160. — Lunge, *Zeits. angew. Chemie*, **1894**, VII.
(2) Böhm. — *Die Darstellung der seltenen Erden.*
(3) *C. R.*, **1900**, CXXX, 1012 et 1469 ; CXXII, 1484.

une précision non encore obtenue jusque-là dans la pratique. En 1900, elle avait exposé plusieurs kilogrammes de sels de cérium, lanthane, néodyme, praséodyme, samarium, gadolinium, etc. (1).

Drossbach, mort malheureusement trop tôt, dans sa fabrique de Freiberg, avait traité de grandes quantités de carbonates bruts et fait cristalliser les nitrates doubles magnésiens en solution faiblement alcaline. Le degré de pureté de ces produits était très grand et ne le cédait en rien à celui des produits français. Les préparations faites par Drossbach sont bien connues dans le monde entier. Dès qu'il s'agissait de travaux scientifiques, Drossbach se montrait tout prêt à livrer des matières premières. Comme le traitement de grandes quantités de minéraux est difficile à conduire souvent dans un laboratoire, il entreprit d'effectuer ces travaux. La chimie des terres rares doit beaucoup à Drossbach et c'est ici le lieu de lui témoigner sa gratitude.

La fabrique de produits chimiques de Drossbach, à Freiberg-en-Saxe, fournit la moitié des produits ordinaires et purs à base de terres rares qui se trouvent dans le commerce.

Parmi ces produits citons :

Le carbonate de cérium brut laissant à la calcination 50-65 % Ce^2O^3 ; 25-30 % Di^2O^3 et 3-15 % K^2O. On a préparé avec cette matière première des : sulfate, nitrate, oxalate et oxyde.

Le carbonate de cérium purifié contient seulement de petites quantités de didyme. On en a tiré le nitrate, l'oxalate et le fluorure. Dans un nitrate de cet ordre, on n'a rencontré que des traces de didyme.

Les sels de didyme de l'industrie renferment :

Ce^2O^3	0,4 %	Sa^2O^3	6 %
La^2O^3	30 »	Y^2O^3	6 »
Nd^2O^3	35 »	Gd^2O^3	3 »
Pr^2O^3	15 »	CO^2	traces

Les sels de didyme dits purs sont exempts de cérium.

La portion intermédiaire du procédé au nitrate double magnésien fut enrichie plus tard ; il y avait du lanthane avec un peu de praséodyme, du praséodyme avec un peu de lanthane, du néodyme avec peu de praséodyme, du samarium avec un peu de néodyme, etc.

La fabrique livre à l'état pur :

Sels de zirconium : le nitrate.

Sels de thorium : nitrate, sulfate, oxalate, oxyde.

Sels de cérium : nitrate, nitrate céroammonique, nitrate cériammonique et chlorure céropotassique.

Sels de lanthane : oxalate et nitrate magnésien double.

Sels de didyme : chlorure double potassique avec 6 molécules KCl et 1 molécule AzH^4Cl pour l'électrolyse volatilisé par voie sèche.

Sels de néodyme : oxalate et nitrate double magnésien.

Oxalate de praséodyme.

Oxalate de samarium.

Sels d'erbium (exempts de didyme) : le nitrate, l'oxalate et le sulfate.

Oxalate d'yttrium.

Oxalate de gadolinium, renfermant un peu d'yttrium et de samarium.

La découverte de la lampe de Nernst a donné un essor à la consommation des terres rares, car sa fabrication consomme des quantités relativement grandes d'yttria et de zircone.

D'après les données de Pratt (2), on a extrait, dans la Caroline du Nord, les quantités suivantes de zircone :

Années	Livres	Valeur en dollars	Années	Livres	Valeur en dollars
1902	2 000	380	1904	1 000	200
1903	3 000	570			

Récemment, E. Hussak (3), J. Reitinger (4) ont trouvé, au Brésil, une nouvelle source de zircone ; les fragments brun clair renfermaient jusqu'à 81,64 % de zircone et les morceaux gris jusqu'à 93,07. Le point de fusion élevé du zirconium, lui aussi, a un emploi étendu dans la fabrication d'une lampe à incandescence n'employant que 1 watt par bougie, ce qui dépasse la lampe au tantale d'un demi-watt (5). La grande infusibilité de la zircone lui assurera une entrée dans la céramique et un nouveau domaine d'applications.

Nous rappellerons seulement que les métaux des terres rares introduits dans le commerce par certaines maisons sont très impurs. Le zirconium (6), entre autres renferme, 20 % d'aluminium.

Dans les charbons de lampes à arc modernes, on emploie les oxydes de cérium bruts. Les usines d'aniline se servent aussi des carbonates bruts des terres cériques précipitées.

Par rapport aux grandes quantités de sous-produits, leur emploi est encore très faible, de sorte qu'il serait à désirer, au point de vue scientifique, que l'on fasse quelques efforts dans cette direction.

(1) Witt. — *Chemische Industrie*, **1901**, XXIV, n° 8.
(2) *The North Carolina Geological Survey Economic paper*, **1905**, 46.
(3) Tschermak. — *Mitt*, n° 18, 335.
(4) *Diss. Polyt.*, **1902**, 43.
(5) Böhm. — Les nouvelles lampes électriques, *Monit. Scient.*, **1908** ; *Journ. Gasbel. und Wasservers*, **1906**, 712.
(6) Wedekind. — *Zeits. Elektrochem.*, **1904**, 331 ; *Zeits. anorg. Chem.*, **1905**, XLV, 385.

VARIA

Sur la dégradation des éléments (1)

Par **Sir William Ramsay**.

(*Traduit sur le manuscrit par Ph.-A. Guye.*)

La présente Revue a pour objet de résumer les premières idées directrices dont il paraît raisonnable de s'inspirer si l'on veut essayer de réaliser la dégradation des éléments. En abordant aujourd'hui ce problème qui paraît se heurter aux résultats d'un siècle d'expérimentation, il est intéressant de constater que la notion de *corps simple indécomposable* ne s'est produite que peu à peu dans la science avec l'absolutisme qu'on lui prête généralement. Lavoisier, dont les travaux et les idées ont si largement contribué à répandre cette notion, avait cependant expressément indiqué que les « *éléments* » ne sont que des corps « *relativement simples* ». Les hypothèses de Proust, sur l'unité de la matière, représentent une autre forme de cette conception. Ainsi que l'histoire des sciences en offre de nombreux exemples, les disciples ont été plus absolus et plus affirmatifs que les maîtres.

I

Toute découverte scientifique, — on peut même dire tout progrès humain, — est subordonné à deux circonstances : la *concentration* d'une certaine quantité d'énergie dans un petit volume de l'espace et *la possibilité de diriger* cette énergie vers un but donné. Le sauvage qui a appris à se servir d'un arc et d'une flèche, a satisfait à ces deux conditions aussi bien que Sir H. Davy utilisant la pile pour décomposer la potasse caustique et en retirer le potassium.

Les travaux de ces dernières années, sur les corps radioactifs, ont démontré que la plus grande partie de la chaleur dégagée spontanément par les sels de radium (80 à 100 petites calories, calorie gramme pour 1 gramme de radium, suivant Curie et d'autres auteurs) est due aux phénomènes qui se produisent dans les transformations de l'émanation ; l'émanation provenant de 1 gramme de radium (soit 3,545 mm^3 en 3,86 jours pour 1 gramme de radium, d'après Cameron et Ramsay (2), dégage spontanément 75 calories par heure (Rutherford). La chaleur dégagée pendant la vie d'un centimètre cube d'émanation, est ainsi de l'ordre de 7 millions de petites calories, tandis que celle provenant de la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène contenus dans 1 centimètre cube de gaz tonnant, est de 3 petites calories seulement. A volume égal, les transformations de l'émanation se font donc avec un dégagement de chaleur 2 millions et demi de fois plus grand que celui qui accompagne la formation d'eau à partir du même volume de gaz tonnant. On dispose ainsi dans l'émanation d'une réserve d'énergie concentrée incomparablement plus grande que dans tout autre moyen connu jusqu'à présent. C'est ce qui m'a engagé à entreprendre, depuis 1905, les recherches dont les grandes lignes sont résumées dans cette Revue. Tel que nous avons posé le problème, la question revient à apprendre à diriger cette énorme concentration d'énergie.

Pour la clarté du sujet il est nécessaire de rappeler d'abord quelques-unes des propriétés de l'émanation. Depuis les travaux de Rutherford et Miss Brooks (3), l'émanation doit être regardée comme un gaz de densité élevée, qui se forme constamment et spontanément à partir des sels de radium solides ou mieux, de leurs dissolutions dans l'eau. La propriété chimique la plus remarquable est sa transformation spontanée en hélium (4) et d'autres produits (Radium A, B, C, etc.), dont la vie est assez limitée et dont le dernier est supposé être identique au polonium. Un volume d'émanation donne trois volumes d'hélium. Comme gaz, l'émanation obéit à la loi de Boyle ; elle possède un spectre caractéristique (5) ; elle est soluble dans certains dissolvants. Les expériences tentées pour déterminer sa densité n'ont pas encore donné des résultats très précis ; vu la petitesse des volumes d'émanation dont on peut disposer, on n'a opéré jusqu'à présent que par des mesures de vitesses de diffusion ; on a trouvé ainsi que l'émanation est environ 100 fois plus lourde que l'hydrogène, de sorte que son poids moléculaire serait voisin de 200. Elle résiste à l'attaque de tous les agents chimiques qui ont été essayés ; comme l'argon et ses congénères, elle reste inaltérée lorsqu'elle est soumise soit à l'action prolongée du mélange de magnésium et de chaux, au rouge, soit à celle de l'étincelle électrique en présence d'un excès d'oxygène. Par cette

(1) Cet article est la reproduction de celui qui a paru dans le *Journal de chimie physique* (t. V, p. 647), mais il a été revu en dernier lieu par l'auteur, qui y a fait quelques corrections et additions pour mise au point.
(2) *J. Chem. Soc.*, **1907**, p. 1281.
(3) *Trans. Roy. Soc. Canada*, **1901**.
(4) Ramsay et Soddy. — *Proc. Roy. Soc.*, **1903**, LXXII, 204, et **1904**, LXXIII, 346.
(5) Ramsay et Collie. — *Ibid.*, LXXIII, 470.

inaptitude aux réactions, elle semble donc appartenir au groupe naturel de l'hélium dont elle se rapproche aussi par la nature de son spectre :

Gaz nobles	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Emanation (?)
Poids atomiques	4	20	39,9	81,8	128	200 à 216,5 (?)

Dans ce cas son poids atomique se confondrait avec son poids moléculaire et la molécule serait monoatomique. De fait, si l'on ajoute au poids atomique 128 du xénon, la différence moyenne 88,5 entre les cinq paires d'éléments parallèles de la classification périodique (dont l'étain et le plomb fournissent un exemple), on voit qu'on devrait trouver dans la famille de l'hélium, un élément de poids atomique 216,5 auquel correspondent approximativement la densité de l'émanation et toutes ses propriétés connues.

Ce gaz peut être condensé par refroidissement avec l'air liquide à — 185° (1), mais il possède encore à cette température une tension de vapeur appréciable.

La *constante de temps* (c'est-à-dire la durée nécessaire pour qu'elle perde la moitié de sa radioactivité) est de 3,71 jours (Rutherford), 3,99 (Curie) et 3,86 (Sackur).

II

La vie de l'émanation est assez éphémère ; au bout de trois semaines le dégagement spontané de chaleur cesse d'être mesurable avec un dispositif thermométrique donnant le centième de degré ; les expériences exécutées dans mon laboratoire ont permis de le constater nettement. Pendant cette transformation spontanée, l'énergie disponible dans l'émanation travaille en quelque sorte sur une partie de ce gaz lui-même ; la plus grande partie émet des particules α d'abord, en se dégradant successivement en divers produits intermédiaires, le radium A, B, C, etc. ; pendant que ce rayonnement agit par son bombardement intense sur une fraction de l'émanation relativement petite en la transformant en hélium, le gaz le plus simple de la famille naturelle à laquelle appartient l'émanation. Cette production d'hélium s'observe aussi lorsqu'on met l'émanation en présence d'oxygène ou d'hydrogène.

En adoptant le chiffre 3 pour l'accroissement de volume observé lorsque ce changement de l'émanation en hélium s'accomplit, il est facile de voir que 100 volumes de l'émanation, pesant environ 107, doivent fournir 300 volumes d'hélium pesant 6. Le pourcentage de l'émanation ainsi décomposé par ce bombardement serait donc 600/107, soit 5,6, tandis que les 94,4 p. qui restent doivent être regardées comme source de l'énergie qui effectue ce changement des 5,6 p. en hélium ; les 94,4 p. se dégradent en RdA, B, C, etc.

Mettons maintenant de l'émanation en contact avec l'eau et laissons réagir. Il se produit un double phénomène :

Le premier est la décomposition de l'eau en ses éléments, observée d'abord par Giesel (2) pour les sels du radium même. D'expériences ultérieures, de celles en particulier que j'ai publiées récemment (3) il résulte que cette décomposition donne un excès d'hydrogène par rapport aux proportions du gaz tonnant. Cet excès varie considérablement d'une expérience à l'autre et dépend, entre autres facteurs, de la durée. La moyenne de neuf déterminations relatives à la décomposition de l'eau par le bromure de radium, correspond à un excès moyen de 5,5 °/₀ d'hydrogène (maximum : 16 °/₀ ; minimum : 3,65 °/₀). Avec l'émanation agissant seule sur l'eau, l'excès d'hydrogène a varié de 3 à 14 1/2 °/₀. L'étude minutieuse des conditions de formation de cet hydrogène, contrôlées d'ailleurs de plusieurs manières, ne laisse pas de doute sur un point : c'est que l'excès d'hydrogène ne peut provenir que de l'eau.

Il est maintenant presque certain que cet hydrogène résulte de la formation simultanée du peroxyde d'hydrogène. En ajoutant comme réservoir à l'appareil qui contient les sels de radium dissous dans l'eau une assez grande ampoule, l'excès d'hydrogène s'est beaucoup amoindri : il n'atteint guère 0,5 °/₀ du volume total du gaz tonnant. Nous avons essayé avec quelque succès de comparer l'excès d'hydrogène au peroxyde formé ; la quantité minime de ce dernier a rendu les expériences très délicates ; mais il y a une certaine correspondance qui semble démontrer que c'est le peroxyde qui est responsable pour l'excès d'hydrogène.

Le second phénomène observé résulte de l'analyse spectrale des gaz produits au cours de ces dernières expériences : on ne trouve plus d'hélium qu'à l'état de traces, mais par contre, le néon est présent en quantité appréciable.

En donnant donc à l'énergie disponible dans l'émanation un travail à effectuer, soit la décomposition d'une certaine quantité d'eau, une partie considérable de cette énergie est absorbée par ce travail, et la dégradation de l'émanation ne s'effectue plus jusqu'au dernier terme de la famille naturelle des gaz nobles, l'hélium ; elle s'arrête à l'avant-dernier, le néon, de poids atomique 20.

(1) Rutherford et Soddy. — *Phil. Mag.*, **1903**, VI, 5.61.
(2) *Berichte*, **1902**, XXXV, 360, et **1903**, XXXVI, 347.
(3) *J. Chem. Soc.*, **1907**, XCI, 933.

Considérons maintenant une expérience dans laquelle le travail demandé à l'énergie disponible dans l'émanation soit encore plus considérable : c'est le cas si on la met en présence de sels de cuivre en la dissolvant dans une solution de nitrate de cuivre (1).

L'expérience conduit comme précédemment à une double constatation :

Dans la solution du sel de cuivre, on trouve, non seulement du sodium, mais aussi du lithium. L'expérience répétée plusieurs fois, dans des appareils de verre ne contenant pas de lithium, a toujours donné les mêmes résultats ; les expériences à blanc n'ont pas non plus donné de lithium. Avec les sels de cuivre, le poids du résidu alcalin était le double de celui constaté dans une expérience à blanc avec le sel de cuivre, sans contact avec l'émanation (2).

D'autre part, dans les gaz, on ne trouve plus trace d'hélium, ou de néon, mais bien de l'argon.

Ces phénomènes s'interprètent d'une façon analogue à ceux que nous relations tout à l'heure : L'énergie disponible dans l'émanation à laquelle on a donné plus de travail à faire, a dégradé le cuivre, jusqu'au dernier terme, le lithium, de la famille naturelle à laquelle il appartient, en donnant vraisemblablement comme produit intermédiaire, du sodium, deuxième terme de la même famille. Par suite de cette plus grande consommation d'énergie, l'émanation elle-même n'a pas été dégradée de façon aussi complète que précédemment ; la dégradation s'est arrêtée au troisième terme, l'argon (de poids atomique 39,9), de la famille naturelle à laquelle appartient l'émanation.

Une dernière observation enfin est à noter : dans les gaz qui se dégagent spontanément d'une solution acide de nitrate de thorium, on trouve de l'anhydride carbonique. Cette observation a déjà été faite quatre fois, et fera l'objet des recherches ultérieures. En remarquant que le carbone est le premier terme de la famille naturelle à laquelle appartient le thorium, on peut donc se demander si le carbone ne se forme pas par la dégradation du thorium aux dépens de la réserve d'énergie disponible dans cet élément radioactif.

Ces quelques expériences qui ont exigé un labeur considérable et que nous nous réservons naturellement de poursuivre, semblent bien démontrer que l'on peut dorénavant « *diriger* » vers un but de haute portée l'énergie énorme « *concentrée* », dans l'émanation ou les éléments radioactifs ; ce but est la dégradation des éléments. Elles prouvent aussi que cette dégradation ne se fait pas d'une façon quelconque, au hasard, mais bien d'après des lois dont on peut dégager déjà les premiers rudiments. Il est certainement prématuré de les généraliser ; néanmoins, et sous cette réserve, il est utile de les formuler, ne fut-ce que pour mettre en lumière les points sur lesquels notre attention sera portée dans la suite de nos recherches :

I. L'hélium et les particules α de l'émanation ne sont pas identiques.

II. L'hélium, qui se forme spontanément à partir de l'émanation, est le résultat de la dégradation, par le bombardement des particules α, de la lourde molécule qui constitue l'émanation.

III. La dégradation de l'émanation se fait par degrés en donnant vraisemblablement et successivement les divers termes de la famille naturelle d'éléments à laquelle elle appartient : spontanément (ou en présence d'oxygène ou d'hydrogène) la dégradation est complète et se fait jusqu'à l'hélium, premier terme de cette famille ; en présence de molécules plus lourdes (eau), la dégradation de l'émanation s'arrête au second terme, le néon ; en présence de molécules encore plus lourdes et plus complexes (nitrate de cuivre), elle s'arrête au troisième terme, l'argon.

IV. D'autre part, la dégradation d'un élément étranger, mise en présence de l'émanation, — phénomène qui absorbe une grande partie de l'énergie disponible dans cette dernière, — semble aussi devoir se faire par degrés, en donnant successivement les divers termes de la famille naturelle à laquelle il appartient, pour aboutir finalement au premier terme ; la formation du lithium (et probablement du sodium), à partir du cuivre, et celle du carbone à partir du thorium, en sont les premières démonstrations.

Londres, University College, avril 1908.

(1) Cameron et Ramsay. — *Chem. Soc.*, **1907**, 1593, 2171.

(2) Ces expériences sont certainement délicates ; par exemple, avec la solution de nitrate de cuivre, nous avons mis en contact 1,62 mm³. d'émanation ; l'analyse des gaz recueillis a porté sur 0,925 cm³. (contenant : 0,032 AzO ; 0,009 Az^2 ; 0,184 H^2 et 0,700 O^2) ; c'est dans l'azote qu'on a nettement caractérisé l'argon par ses principales raies spectrales. D'autre part, la solution primitive de nitrate de cuivre, après addition d'hydrogène sulfuré, a été centrifugée dans un petit tube de silice ; la partie liquide a été séparée, additionnée des eaux de lavage de la partie solide et évaporée puis séchée à 130° ; le résidu pesait 4,11 mgr. Repris par l'acide nitrique, et après l'élimination d'une trace de cuivre qui avait échappé à la première précipitation, il a donné un résidu (1,67 mgr.) présentant au spectroscope les raies caractéristiques du sodium et du lithium ; par comparaison avec un mélange de NaCl et LiCl, donnant le même aspect au spectroscope, on a pu évaluer approximativement la quantité totale de lithium à 0,00017 mgr. Les expériences servant de témoins ont été faites dans les mêmes conditions et n'ont donné qu'un faible résidu de NaCl, ne contenant pas de lithium. La quantité de lithium que nous avons obtenue paraît au premier abord très faible ; on peut se rendre compte qu'elle n'est cependant pas négligeable si on la rapporte, non pas à 1,62 mm³. d'émanation, mais à un volume de l'ordre de grandeur courant dans les préparations chimiques. Toutes proportions gardées, on aurait obtenu 170 milligrammes de lithium si l'on avait pu opérer avec 1,62 l. d'émanation.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 30 mars. — M. le ministre de l'instruction publique adresse une ampliation du décret du Président de la République approuvant l'élection de M. Maurice Hamy, dans la section d'astronomie à la place de M. Janssen.

— Propriétés diverses des courbes exprimant, soit par leur enveloppe, soit directement les coefficients de débit *m* d'un déversoir vertical, en mince paroi, sans contraction latérale et à nappe noyée en dessous, en fonction de la pression relative N' exercée sous ces nappes au niveau du seuil. Note de M. Boussinesq.

— Détermination de G, sur terre et sur mer, à l'aide de la télégraphie sans fil. Note de M. Bouquet de la Grye.

— L'examen du vœu de M. Bouquet de la Grye est renvoyé à une Commission composée de MM. les Membres des Sections d'Astronomie, de Géographie et Navigation et de Physique et de MM. Darboux, Poincaré et Cailletet.

— Le tremblement de terre du 26 mars 1908 (Chilopa Mexique), enregistré à Paris. Note de M. G. Bigourdan.

— Manuscrits d'Evariste Galois, par M. Tannery.

— Sur les propriétés lécithinophiles du bacille tuberculeux et de la tuberculine. Note de MM. Calmette, Massol et Breton.

— M. Simon Newcomb fait hommage à l'Académie d'un Mémoire intitulé : *Search for fluctuations in the sun's thermal radiation through their influence ou terrestrial température.*

Liste des candidats présentée à M. le Ministre du commerce pour la chaire de Géométrie appliquée aux Arts, vacante au Conservatoire National des Arts et Métiers, par le décès de M. Laussedat : 1° M. Bricard ; 2° M. Adam.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance le tome X de la *Flore de France*, par G. Rouy.

— Sur l'état actuel du problème de la dispersion des rayons lumineux dans les espaces interstellaires. Premier essai d'application à des déterminations provisoires de distances stellaires. Note de M. Charles Nordmann.

Du fait que les méthodes et les dispositifs employés indépendamment par MM. Tikhoff et Nordmann, conduisent, quoique très différents, à des résultats qualitativement semblables, il semble permis d'augurer avec une certaine confiance, et sous réserve des confirmations ultérieures, qu'une dispersion de la lumière se produit réellement dans les espaces célestes et qu'elle y a le même sens que dans les milieux réfringents ordinaires.

— Sur un phénomène attribuable à des électrons positifs, dans le spectre d'étincelle de l'yttrium. Note de M. Jean Becquerel.

On sait que les cristaux et les solutions des sels de terres rares, possédant des spectres d'absorption à bandes fines, manifestent, sous l'influence d'un champ magnétique, un effet de même nature que le phénomène découvert par M. Zeeman dans les spectres des vapeurs. Les nombreux travaux relatifs au phénomène de Zeeman avaient montré que le déplacement des raies d'émission ou d'absorption des vibrations circulaires, se produit toujours, pour les spectres des vapeurs et des gaz, dans un même sens, et que ces raies doivent être considérées comme dues à des électrons électronégatifs. Au contraire, les bandes qui correspondent dans les spectres des cristaux et des solutions, à l'absorption de vibrations circulaires d'un même sens, se déplacent, les unes d'un côté du spectre, les autres du côté opposé. Deux hypothèses peuvent expliquer ce fait : on peut, ou bien supposer une inversion du sens du champ magnétique à l'intérieur de certaines régions moléculaires, ou bien admettre que certaines bandes sont dues à des électrons positifs. L'invariabilité, à toute température, de changements de fréquence produits par le magnétisme rend sinon tout à fait incertaine, du moins extrêmement probable, l'existence des électrons positifs. D'autres faits, tels que ceux signalés par M. Dufour, dans les spectres de flamme des chlorures et fluorures alcalino-terreux, et, par M. Wood, dans les vapeurs de sodium semblent appuyer la seconde hypothèse. Il était donc intéressant de rechercher si les terres rares, dont l'absorption, à basse température, avait donné lieu au premier phénomène magnéto-optique, attribuable à des électrons positifs, ne manifesteraient pas aussi les mêmes effets dans l'émission à très haute température. Ces phénomènes ont été retrouvés dans le spectre d'étincelle de l'yttrium. On remarque avec ce corps deux groupes de raies qui n'offrent pas le même aspect que les raies isolées. Ces raies sont situées dans l'orangé ; elles ont été observées par Thalen, qui les a signalées comme bien caractéristiques de l'yttrium. Les raies les plus fortes, c'est-à-dire les têtes de séries, ont, d'après Thalen, pour longueur d'onde 597,05 $\mu\mu$ et 613,10 $\mu\mu$. Or, les raies du second groupe (613,10 $\mu\mu$) donnent le phénomène de Zeeman dans le sens habituel, tandis que les raies du premier groupe (597,05 $\mu\mu$) présentent le phénomène de sens inverse et dans chaque groupe la différence des nombres de vibrations, entre deux raies concentrées, est constante.

— Sur le nombre des corpuscules dans l'atome. Note de M. J. Bosler.

M. J.-J. Thomsom, à la suite d'expériences exécutées par trois méthodes différentes a été amené à modifier sur un point important la théorie atomique actuelle. Le nombre des corpuscules intérieurs à l'atome que l'on considérait autrefois comme très élevé serait relativement faible et de l'ordre de grandeur des poids atomiques. Ce résultat, s'il se confirme, modifiera bien des choses. Le calcul, comparé à l'observation, montre que le nombre *n* des corpuscules dans l'atome d'hydrogène doit être de l'ordre des unités.

— Détermination du facteur d'ionisation de l'eau dans les dissolutions d'acide chlorhydrique. Note de M. L. Doumer.

Le facteur d'ionisation de l'eau dans les dissolutions d'acide chlorhydrique est une constante indépendante de l'intensité du courant et du titre de la dissolution (et aussi peut-être de la nature de l'anode.

— Sur la densité de vapeur de l'acide propionique. Note de M. A. Faucon.

La molécule de l'acide propionique se dissocie graduellement de 140°, sa température d'ébullition, à 240° pour atteindre au delà sa valeur normale 2,55. Le rapport de la densité de vapeur expérimentale à 140° température d'ébullition à densité théorique est 1,56 qui est le taux des molécules polymérisées à 140° et à cette température la grandeur moléculaire de l'acide propionique est $(C^3H^6O^2)$ 1,56. La chaleur de vaporisation calculée par la formule de Clapeyron est de 90,9 cal.

— Sur le trichlorophénol $OHC^6H^2Cl^3$ (2 : 4,6) et sa transformation en quinones chlorées. Note de E. Léger.

L'emploi de l'acide nitrique fumant seul et bien refroidi transforme le trichlorophénol en dichloroquinone, mais si l'on ajoute une petite quantité d'acide chlorhydrique à l'acide nitrique on obtient la trichloroquinone mélangée de tétrachloroquinone.

— Sur l'oxyde de styrolène. Note de MM. Tiffeneau et Fourneau.

Sous l'influence de la chaleur, des acides, de l'hydrogène des hydroacides des amines et des organomagnésiens, l'oxyde de styrolène se comporte tantôt normalement en additionnant symétriquement les composés binaires et ouvrant sa liaison oxydique dans le sens $C^6H^5 — CH — CH^2O$, tantôt, au contraire, il se comporte comme l'aldéhyde phénylacétique isomère sans qu'il soit possible de décider si cet aldéhyde se forme intermédiairement, ou si, dès la migration de l'hydrogène, le composé binaire s'additionne avant que cette aldéhyde se soit formée.

— Sur les cétones alcools β-αα-dialcoylées. Migration sous l'influence des alcalis. Note de MM. E. E. Blaise et I. Herman.

L'action des alcalis sur l'oxypseudobutyléthylcétone donne une cétone en C^7 qui est la méthylvinylisopropylcétone en même temps il se forme un produit répondant à la formule $(CH^3)^2CH — CO — COCH^3)^2 — OH$ qui doit prendre naissance par hydratation de la cétone non saturée.

— Paramètres magmatiques des scories du volcan Monte Ferru (Sardaigne). Note de M. Deprat.

— Recherches sur le développement du *glocosporium nervisegium* Note de M. A. Guilliermond.

Ces recherches ont eu pour but d'opérer une transformation du mycelium, de ce champignon en forme de levure. On sait en effet que Viala et Pacottet ont observé dans les milieux surchargés de sucre une dissociation de mycélium et l'apparition de formes de levures typiques capables de produire la fermentation alcoolique et de donner des endospores analogues à celles des véritables *saccharomyces*. Dans un aucun cas, on n'a pu observer la moindre trace de formes de levures dans les milieux sucrés où Viala et Pacottet ont observé la transformation du *glocosporium* en levures et même après un grand nombre d'ensemencements successifs.

Les observations de ces auteurs ne peuvent donc être attribuées qu'à des impuretés. Du reste diverses espèces de levures paraissent exister en grande abondance sur les feuilles de la plupart des arbres ; une levure a donc pu se mêler aux cultures de Viala et Pacottet et déterminer leur erreur.

— La race Lagoa Santa chez les populations précolombiennes de l'équateur. Note de M. Rivet.

— Sur les synalphées américaines. Note de M. Coutière.

— Sur la tectonique du littoral de la frontière algéro-marocaine. Note de M. Louis Gentil.

Séance du 6 avril. — Sur un isomère du diphénylcamphométhane et les conditions de sa formation. Note de MM. A. Haller et E. Bauer.

Le diphénylcamphométhane peut s'obtenir par l'action du phénylmagnésium sur le benzylidène camphre. On peut le préparer par réduction du diphénylcamphométhylène en solution alcoolique acide par l'amalgame de sodium. Si la réduction a lieu en liqueur alcaline on obtient un isomère du diphénylcamphométhane qui fond à 136° au lieu de 106°. Quand on traite le produit de la réaction du benzylidène camphre sur le phénylmagnésium par du chlorure de benzyle, on obtient du benzoate de diphénylcamphométhane qui, par saponification, fournit de l'acide benzoïque, le même diphénylcamphométhane fondant à 136° que celui résultant de la transformation de l'isomère fondant à 106°. Jusqu'à présent aucune réaction ni aucune mesure ue permettent de se prononcer sur la véritable fonction des deux isomères.

— Sur une nouvelle espèce minérale provenant du Congo français. Note de M. A. Lacroix.

Cette espèce minérale provient de la mine de cuivre de Mindouli, sa densité est d'environ 3,36. Sa composition répond à la formule $12\,SiO^2\ 15\,CuO\ 5\,H^2O = Si^{12}O^{44}Cu^{15}H^{10}$. Il appartient au groupe des silicates intermédiaires entre les ortho et les métasilicates, il est à rapprocher en particulier de la *ganomalite* dont la formule peut être mise sous la forme :

$$12\,SiO^2,\ 12\,PbO,\ 8\,(CuMn)O \ = \ Si^{12}O^{44}Pb^{12}(CuMn)^8.$$

Peut-être peut-on considérer ce minéral comme un métasilicate basique de formule :

$$(SiO^3)^{12}Cu^7\,(CuOH)^8H^2.$$

Le nom de *planchéite* a été donné à ce nouveau minéral en l'honneur de M. Planche auquel on doit les meilleurs des matériaux étudiés.

— Sur la perception du relief et de la profondeur dans l'image simple des épreuves photographiques ordinaires. Conditions et théorie de cette perception. Note de M. Chauveau.

— Sur l'avance et le retard de la coagulation du sang en tubes capillaires. Note de M. Ch. Bouchard.

Le sang extravasé le dernier, se coagule, dans le tube capillaire, plus vite qu'à l'état normal et le sang extravasé le premier se coagule plus lentement que dans les conditions ordinaires.

— Sur le terrain houiller du Sud Oranais Note de MM. DOUVILLÉ et ZEILLER.

Il existe une très grande analogie entre les dépôts du Sud Oranais et ceux du terrain carboniférien de l'Angleterre ; il semble qu'il y ait là les deux bords de cette mer transversale qui a persisté pendant presque toutes les périodes géologiques (Thétys, Mésogée, Méditerranée), et dont la partie centrale correspond aux couches à Fusulines du Nord de l'Espagne et de la Carinthie. La mer à Fusulines se prolongeait à l'Est par la Russie centrale, l'Arménie, la Perse, l'Inde, la Chine, le Tonkin, les îles de la Sonde et le Japon jusque dans l'Amérique du Nord. C'est exactement le tracé suivi plus tard par la mer des Rudistes (Mésogée) et par celle des Orbitoïdes.

M. Haton de la Goupillière fait hommage à l'Académie d'une étude qu'il vient de publier dans le *Journal de Mathématiques pures et appliquées sur la détermination des axes principaux d'inertie du temps de parcours.*

— Sur les sous-groupe du groupe linéaire homogène à quatre variables et le système d'équations aux dérivés partielles qui leur correspondent. Note de M. LE VAVASSEUR.

La Commission du Premier Congrès international des Industries frigorifiques, qui se tiendra cette année à Paris, en offrant à M. le Président le titre de Membre d'honneur, prie l'Académie de désigner un certain nombre de délégués qui participeront aux travaux du Congrès. L'Académie désigne MM. Haller, Dastre, Alfred Picard.

— M. LE SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance.

1° Le XIXe Bulletin chronométrique (année 1906-1907) de l'Observatoire de Besançon, par A. Lebœuf, directeur de l'Observatoire.

2° Exploracao de Rio do Peixe (Envoi de la Commission géographique et géologique de l'état de Saint-Paul.

— Sur les réseaux conjugués persistants qui comprennent une famille de lignes minima. Note de M. L. RAFFY.

— Sur le poids utile maximum que peut soulever un aéroplane. Note de M. GIRARDVILLE.

— Sur les conditions d'utilisation des ballons dirigeables actuels. Note de M. le commandant BOUTTIAUX.

— Etude spectroscopique de flammes de diverses natures. Note de MM. G.-A. HEMSALECH et C. de WATTEVILLE.

— Sur la présence des raies d'étincelles dans le spectre de l'arc. Note de MM. FABRY et H. BUISSON.

— Nouvelle méthode de dosage de la vapeur de mercure dans l'air. Note de M. P. MÉNIÈRE.

Cette méthode consiste à faire passer 100 à 1 000 litres d'air à raison d'un litre d air par minute dans deux ballons contenant l'un 125 grammes d'acide nitrique pur à 40° Bé et l'autre 75 grammes. On laisse refroidir et l'on doit trouver très exactement le poids intitial de l'acide, soit 200 grammes (ces ballons sont munis de réfrigérants à reflux qui condensent les vapeurs entraînées) on dose le mercure au moyen de la diphénylcarbazide de Cazeneuve qui donne dans les sels de mercure un précipité de diphénylcarbazone mercurique bleu pensée dans les solutions fortes jusqu'au $\frac{1}{100\,000}$, violet rose dans les solutions du $\frac{1}{100\,000}$ au $\frac{1}{1\,000\,000}$ et rose violacé du $\frac{1}{1\,000\,000}$ au $\frac{1}{5\,000\,000}$ et même au-dessous. Ce réactif fournit des résultats particulièrement nets dans les solutions d'azotate mercurique à la condition qu'elles soient très étendues, absolument pures et qu'elles ne contiennent pas au début plus de 0,5 % d'acide nitrique. On fait dissoudre à froid 0,25 de diphénylcarbazide dans 100 grammes d'alcool à 40° très pur, on filtre au bain de 24 heures. On opère par comparaison avec des solutions titrées de mercure.

— Sur la combustion par incandescence des gaz en présence des corps oxydables et des corps combustibles. Note de M. Jean MEUNIER.

— Sur les variations de composition du phosphomolybdate d'ammoniaque. Application au dosage du phosphore dans les fontes, fers et aciers. Note de M. CHESNEAU.

Pour obtenir des précipités de composition constante il faut observer les précautions suivantes :

1° Employer par gramme de métal 50 centimètres de réactif molybdique frais contenant par litre : 50 grammes de molybdate d'ammoniaque cristallisé, 50 centimètres cubes d'ammoniaque concentrée et 500 centimètres cubes d'acide azotique distillé de densité 1,20, réactif préparé à froid, et 5 grammes de nitrate d'ammoniaque.

2° Faire la première précipitation entre 65° et 70° (1 heure 30 minutes) de façon d'éviter toute production de tétramolybdate d'ammoniaque insoluble dans l'ammoniaque.

3° Dissoudre toujours le précipité d'acide par la même quantité d'ammoniaque (50 centimètres cubes d'ammoniaque au quart), après avoir réacidifié par l'acide nitrique concentré, attendre que le précipité se soit reformé pour rajouter dans l'eau-mère 15 centimètres de réactif molybdique ; maintenir 2 heures à 40° et laver le précipité à l'eau pure. Le précipité obtenu a une composition constante indépendante de la concentration en phosphore. Desséché à 105°, il contient 1,60 % de phosphore ; redissous dans l'ammoniaque et évaporé à sec, puis chauffé à 400-450°, il donne un pyromolybdate bleu à 1,69 % de phosphore.

— Chlorures de dimercurammonium ammoniacaux. Note de M. GAUDECHON.

Aux deux composés $(AzHg^2Cl)^2H^2O$ et $AzHg^2Cl, H^2O$ correspondent deux dérivés $(AzHg^2Cl)^2AzH^3$ et $(AzHg^2Cl)AzH^3$ dans lesquels les éléments de l'eau sont remplacés par les éléments du gaz ammoniac. On peut considérer ces corps comme des chlorures de dimercurammonium ammoniacaux, dans lesquels le groupement $AzHg^2Cl$, non encore isolé se comporte comme un véritable chlorure métallique.

D'autre part, le composé $AzHg^3Cl, AzH^4Cl$ de Rammelsberg, Pesci et Ray écrit AzH^2HgCl par Hoffmann, Marburg et Stromhölm, peut être considéré comme le chlorhydrate de la base complexe ammoniacale précitée qu'on peut écrire $[(AzHg^2Cl)AzH^3]HCl$, plutôt que comme un sel double.

— Sur l'arbutine et quelques uns de ses dérivés, considérés au point de vue de leur pouvoir rotatoire et de leur dédoublement par l'émulsine. Note de MM. Emile Bourquelot et H. Hérissey.

Il résulte de cette note que l'arbutine et les trois dérivés étudiés méthyl, benzyl et dinitroarbutine sont hydrolysables par l'émulsine, dérivent du glucose *d* et sont lévogyres, ce qui confirme la proposition émise par MM. Bourquelot et Hérissey que *tous les glucosides* hydrolysables par l'émulsine dérivent du glucose *d* et sont lévogyres.

Etude comparative de la déshydratation des acides atrolactique et p-méthoxyatrolactique. Acides p-méthoxyatropique et di-p-méthoxyatropique. Note de M. G. Bougault.

L'acide atrolactique traité par HCl non dilué au bain-marie bouillant au bout de 30 minutes de chauffage donne de l'acide atropique et de l'acide isatropique de Fittig. A froid au bout d'un contact prolongé de plusieurs, on obtient de l'acide β-chlorhydratropique ; il y a, en outre, formation d'un peu d'acide isatropique de Fittig. Avec l'acide acétique ou les acides minéraux dilués (10 °/₀) il ne se forme que des quantités à peine appréciables d'acide atropique après plusieurs heures d'ébullition.

L'acide p-méthoxyatrolactique se déshydrate beaucoup plus facilement. Avec l'acide acétique à l'ébullition il donne avec de bons rendements l'acide p-méthoxyatropique. Avec l'acide chlorhydrique la réaction se complique de la formation d'un nouvel acide qui correspond à la condensation de 2 molécules d'acide p-méthoxyatropique qui présente des fonctions différentes de celle de l'acide isatropique de Fittig : cet acide est l'acide di-p-méthoxyatropique $(C^{10}H^{10}O^3)^2$.

— Formation de mélanges d'isomères à point de fusion constant dans la réaction de Friedel et Crafts. Note de MM. G. Perrier et H. Caille.

Dans l'application de la méthode de Friedel et Crafts à la préparation des cétones, il se forme des isomères que l'on ne parvient à séparer qu'en se basant sur la différence de stabilité et de solubilité dans le sulfure de carbone des composés d'addition que forme le chlorure d'aluminium avec les cétones. On *isole* d'abord les cristaux qui se sont formés, puis on traite par l'eau ces cristaux qui donnent une cétone absolument pure. Il arrive que, si l'on décompose directement le produit de la réaction par l'eau, il se forme des produits à température de fusion constante. Ainsi on obtient avec les phénylnaphtylcétones un corps fondant à 54° qui est un mélange de dérivés α et β. Est-ce une combinaison moléculaire ? Cette interprétation est compatible avec le dédoublement en solution benzénique par l'acide picrique. Est-ce un simple mélange mécanique qui, comme les mélanges de sels ou les alliages fond à une température plus basse que les constituants, car les phénylnaphtylcétones fondent l'une à 75° dérivé α et l'autre à 82° dérivé β.

— Sur la constitution de la membrane chez les Diatomées. Note de M. L. Mangin.

— Action de l'état hygrométrique sur les échanges respiratoires. Note de M. J. Cluzet.

— De l'action de l'extrait alcoolique de l'urine humaine normale sur la pression artérielle. Note de MM. J. E. Abelous et E. Bardier.

En analysant et interprétant les effets de l'extrait alcoolique de l'urine humaine ce dernier détermine une violente excitation du centre respiratoire avec inhibition momentanée du centre modérateur cardiaque, et en même temps une excitation du centre vaso constricteur. Il y a donc élévation de la pression sanguine.

— L'oxyde de carbone intervient-il dans l'intoxication par la fumée du tabac ? Note de M. C. Fleig.

Il résulte de cette note que la toxicité de l'oxyde de carbone de la fumée de tabac n'entre point en jeu dans les diverses conditions où se produit normalement l'intoxication tabagique chez l'homme.

— Action de la levure de bière sur les acides amidés. Note de M. J. Effront.

Les recherches faites en vue d'étudier la substance active dans l'assimilation des acides amidés ont révélé la présence dans la levure de bière d'une diastase particulière, l'*Amidase*, qui décompose intégralement les corps en ammoniaque et acides volatils.

— Sur quelques peroxydiastases artificielles : rôle capital du fer dans leur action. Note de M. J. Wolff.

L'auteur a préparé des combinaisons colloïdales de fer telles que ferrocyanure. En mélangeant des solutions extrêmement diluées de sulfate ferreux et de ferrocyanure on a des composés qui jouissent des propriétés des peroxydases.

— Sur la formation de l'aldéhyde éthylique dans la fermentation alcoolique. Note de MM. Kayser et Demolon.

— Sur la préparation et sur quelques propriétés de l'oxyhémocyanine d'escargot cristallisée. Note de M. Ch. Déré.

— Bile et pigments biliaires. Note de M. Piettre.

— Origine canine du Kala-azur. Note de MM. Charles Nicolle et Charles Comte.

— Rôle de la torsion positive dans les hélices aériennes et les aéroplanes. Note de M. P. Amans.

— Note sur les variations de température de la source de Sainte-Baume (Var). Note de M. E. A. Martel.

Séance du 13 avril. — Sur le planement des oiseaux. Note de M. Marcel Deprez.

Le *planement* des oiseaux consiste, comme on le sait, en ceci : l'oiseau, les ailes étendues et immobiles, se tient à une certaine hauteur au-dessus du sol dans une fixité absolue comme le ferait un cerf-volant amené à un point fixe à l'aide d'une cordelette qui l'empêche d'être entraîné par le vent auquel il doit sa force ascensionnelle. Or, la force qui soutient l'oiseau et l'empêche de tomber est certainement identique à celle qui soutient le cerf-volant, c'est-à-dire qu'elle est due à un courant d'air dans lequel se tient l'oiseau et qui exerce sur ses ailes une pression qu'on peut décomposer en deux autres : une composante verticale égale et contraire au poids de l'animal, et une composante horizontale qui, dans le cerf-volant, est équilibrée par la résistance de l'amarre. L'oiseau étant entièrement libre, pourquoi n'est-il pas entraîné par cette composante horizontale qui est augmentée, en outre de la pression exercée par le courant d'air sur le corps même de l'oiseau. Pour résoudre le problème du planement des oiseaux, il suffit de se rappeler que la pression exercée par un gaz en repos ou en mouvement, et

en vertu de laquelle cette pression est toujours dirigée suivant la normale à la surface sur laquelle elle s'exerce, à la condition qu'on considère comme négligeable le frottement exercé par les molécules gazeuses sur les surfaces le long desquelles elles glissent.

Si l'on examine les forces auxquelles est soumis un petit plan représentant un élément de l'aile d'un oiseau placé dans un courant d'air *horizontal* (dirigé de gauche à droite) et faisant avec ce courant un angle (compté dans le sens des aiguilles d'une montre) compris entre zéro et $\frac{\varpi}{2}$, on reconnaîtra facilement que la force normale au plan, due à la pression du courant d'air, se décompose en une force verticale dirigée de *bas en haut*, c'est-à-dire en sens contraire du poids de l'oiseau, et en une force horizontale dirigée de gauche à droite, c'est-à-dire *dans le sens du courant d'air*. L'oiseau sera donc soutenu, mais entraîné dans le sens du courant.

Si l'on donne au courant d'air une direction *légèrement ascendante* ou, ce qui revient au même, qu'il fasse avec l'horizontale un angle qui, compté dans le sens des aiguilles d'une montre, ait une valeur négative, mais peu considérable, telle qu'une dizaine de degrés et si on donne au petit plan une inclinaison également négative, mais inférieure à celle du vent, de façon qu'il soit situé dans l'espace angulaire compris entre l'horizontale passant par son centre et la droite représentant la direction du vent, menée par ce même centre, puis, si on décompose, comme dans le cas précédent, la pression normale exercée sur le plan par le courant d'air en deux forces, l'une verticale, l'autre horizontale, nous reconnaîtrons immédiatement que la composante verticale est encore dirigée de bas en haut, c'est-à-dire en sens contraire du poids de l'oiseau, tandis que la *composante horizontale est dirigée en sens contraire de la direction du vent* supposée horizontalement. Le petit plan *aura donc une tendance à se mouvoir en sens contraire du vent*, et, si la force horizontale ainsi développée est déséquilibrée par une force égale et contraire, due, par exemple, à la pression du vent sur le corps de l'oiseau, la résultante des forces appliquées au petit plan se réduira en la composante verticale dirigée en sens contraire du poids de l'oiseau. Il est facile de conclure de cette analyse que l'intégrale de toutes les forces élémentaires appliquées aux ailes de l'oiseau peut se réduire à une force verticale qui, si les données numériques du problème (vitesse et inclinaison du vent, surface et inclinaison des ailes) sont convenablement choisies, sera exactement égale au poids de l'oiseau, de sorte que celui-ci n'étant plus soumis à l'action d'aucune force horizontale ou verticale, restera en repos dans l'espace, au milieu du courant d'air, sans avoir besoin de développer aucun travail mécanique et, par conséquent, sans imprimer aucun mouvement périodique à ses ailes. *En un mot, il planera*. Au moyen d'un petit appareil, composé d'une surface courbe portée par un petit chariot très léger mobile sur un plan faiblement incliné, on constate que, la surface étant convenablement orientée, si l'on dirige contre elle et par-dessous le courant d'air d'un ventilateur, loin de fuir devant le courant d'air, elle se dirige en *sens contraire du dit courant en remontant le plan incliné*, grâce auquel elle retourne ensuite à sa position primitive lorsque le courant d'air est supprimé.

— Détermination de la longitude en mer par la télégraphie sans fil. Note de M. E. Guyou.

— Action de la chaleur sur les hydrates de lithine. Note de M. de Forcrand.

L'hydrate de lithine cristallisé desséché à 33° dans un courant d'hydrogène jusqu'à poids constant répond exactement à la formule :

$$Li^2O + 3H^2O \quad \text{ou} \quad LiOH.\ H^2O.$$

Lorsqu'on veut le transformer en lithine LiOH, le mieux est de le dessécher dans le vide à la température ordinaire jusqu'à poids constant ou de le chauffer dans une nacelle en présence d'un courant d'hydrogène pur et sec à une température ne dépassant pas 140°, une heure suffit. C'est la véritable lithine, on ne peut l'obtenir fondue. Le point d'ébullition de l'hydrate est + 181°, il est tout à fait normal qu'il perde sa molécule d'eau à 140°, dans un courant d'hydrogène. Mais, si on le chauffait à une température plus élevée, on obtiendrait des produits polymérisés analogues à la lithine pure du commerce. Cette dernière présente une composition (abstraction faite des impuretés) oscillant entre $Li^2O + 1{,}30H^2O$ et $Li^2O + 1{,}38H^2O$. Chauffée à 445°, elle perd de l'eau, mais si on la maintient jusqu'à 480° pendant plusieurs heures dans un courant d'hydrogène, elle n'amène plus de perte de poids. C'est certainement un composé défini. Sa composition est alors représentée par la formule $Li^2O + 5H^2O$. C'est un hydrate condensé. Vers 540° des traces d'eau s'éliminent, à 570°, il y a un départ brusque d'eau et le résidu répond à la formule $Li^2O + 0{,}75H^2O$. C'est un autre hydrate ayant vraisemblablement le même degré de polymérisation. En chauffant 8 à 10 heures à 66° et 2 heures à 780°, on obtient l'oxyde anhydre Li^2O ou plutôt nLi^2O. En fondant ensemble vers 450°, un mélange à molécules égales de $4Li^2O, 5H^2O$ et $Li^2O, 3H^2O$, soit en maintenant vers 550° dans un courant d'hydrogène la pression de ces hydrates, on obtient un produit ayant même composition que LiOH.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance : *Itinéraires dans le Haut-Atlas marocain*, par Louis Gentil. Carte dressée et dessinée par la collaboration de Marius Chesneau avec une *Esquisse orographique du Maroc*, par Louis Gentil.

— Sur la détente adiabatique des fluides saturés. Note de M. E. Mathias.

— Sur un hygroscope électrique de grande sensibilité. Note de M. Pionchon.

— Sur les changements magnétiques du spectre du fluorure de silicium observés parallèlement au champ. Note de M. A. Dufour.

— Sur l'évaporation de l'eau et des solutions sulfuriques. Note de M. P. Vaillant.

— Sur un nouveau procédé de dosage du phosphore dans les matières organiques. Note de M. Isidore Bay.

La matière organique est brûlée dans un tube-baïonnette avec du carbonate de sodium et de la magnésie. Le contenu du tube est dissous dans l'acide acétique étendu et le phosphore est dosé à l'état de phosphate d'urane.

— Sur les combinaisons sulfurées du thorium. Note de M. A. Duboin.

Le sulfure de thorium a été obtenu par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le chlorure de thorium anhydre en présence du chlorure de potassium ou de sodium à la température du rouge. Il se forme deux produits, l'un, brun qui est le sulfure de thorium cristallisé en lamelles micacées, l'autre, formé de cristaux jaunes est un oxysulfure de thorium.

— Sur la semi-catalyse : oxydation d'hydrocarbures à l'air en présence du phosphore. Note de M. Albert Colson.

La dissolution du phosphore dans l'essence de térébenthine, donne en présence de l'air, un liquide trouble formant un dépôt cailleboté blanc, soluble dans l'éther et surtout dans l'acide acétique. Ce dépôt contient une résine d'odeur camphrée, fusible à 77-78°, répondant à la composition :

$$PO^4H^3 (C^{10}H^{16}O^3)^2.$$

Le phénomène qui produit ces composés est une semi-catalyse, car le catalyseur, c'est-à-dire le phosphore, participe à la réaction et s'oxyde lui-même.

— Sur une réaction simple productrice de gaz désinfectant, par G. Carteret.

L'action de l'hypochlorite de chaux, 2 parties, sur 1 partie de paraformaldéhyde et 3 parties d'eau donne un gaz spécial qui ne contient que des traces de chlore.

— Sur l'alliage platine-thallium. Note de M. L. Hackspill.

De la mousse de platine projetée à la surface de thallium en fusion s'y dissout avec la même facilité que le plomb. Le point de fusion de l'alliage ainsi préparé d'abord légèrement inférieur à celui du thallium pur lorsque la teneur en platine ne dépasse pas 10 °/₀ devient bientôt supérieur et atteint 685° pour 48,8 °/₀, ce qui correspond à la composition Pt — Tl. Si l'on continue à ajouter du platine, le point de fusion est d'abord légèrement abaissé, atteint 855° pour 65 °/₀ de platine et dépasse bientôt 1 000°, température qui n'a pas été dépassée dans les expériences faites. Tous ces alliages, plus durs que les constituants, sont très cassants, et le maximum de fragilité est obtenu pour PtTl qui se pulvérise aisément. Ils sont cristallins et le nombre des cristaux augmente à mesure que l'on s'approche de l'alliage PtTl. Ces cristaux sont susceptibles d'un beau poli et les alliages supérieurs à PtTl présentent un plus beau poli encore.

— L'austénite. Note de M. Maurer.

L'austénite est une solution solide de carbone dans le fer γ, elle a été découverte par M. Osmond. Ce constituant est caractérisé par l'absence de propriétés magnétiques et une limite élastique très basse, comparable à celle du fer recuit. Il est normalement stable aux températures élevées, mais on peut, dans certaines conditions, le conserver jusqu'à la température ordinaire par une trempe énergique. M. Osmond en avait obtenu en partant d'un acier de cémentation à 1,6 de carbone °/₀, trempé à la sortie du four. De nombreuses tentatives faites depuis pour obtenir l'austénite pure en partant d'alliages de fer et de carbone, sans intervention de quantités notables de métaux étrangers avaient échoué. On ne connaissait que deux alliages franchement austénitiques, l'acier-manganèse à 13 °/₀ et le ferro-nickel à 25 °/₀ de nickel.

Trois échantillons d'acier présentant la composition suivante :

	1	2	3
Nickel	3,73	—	—
Manganèse	—	1,83	2,20
Carbone	1,21	1,18	1,94
Silicium	0,28	0,88	0,94

furent chauffés 15 minutes à 1 050° et trempés dans l'eau glacée. Les deux premiers donnèrent surtout de la martensite ; le troisième, au contraire, donna de l'austénite pure. Ce dernier acier n'est pour ainsi dire pas magnétique ; sa dureté est relativement faible ; il peut être transformé en martensite et par suite, considérablement durci par déformations mécaniques à la température ordinaire ou par recuit à 400° ou par immersion dans l'air liquide. En répétant ces expériences sur un acier à moins forte teneur en manganèse, trempé à partir de 1 200°, on a toujours obtenu de l'austénite à côté de la martensite.

— Remarques sur la communication de M. Maurer relative à l'austénite. Note de M. Le Chatelier.

M. Le Chatelier fait remarquer toute l'importance de la découverte de M. Maurer, au point de vue pratique, d'autant plus que toutes les tentatives, même celle faite par une commission internationale de chimistes métallurgiques les plus compétents étaient restées infructueuses. Deux alliages ferreux austénitiques ont reçu des applications industrielles intéressantes ; l'acier à 13 °/₀ de manganèse est employé dans la construction des broyeurs et, en général, des pièces demandant une grande résistance ; le ferro-nickel est employé dans l'artillerie pour les pare-balles en raison de son absence extraordinaire de fragilité. Mais ces deux métaux sont fort chers en raison de la proportion des métaux autres que le fer entrant dans leur composition, et surtout de la difficulté de les travailler. On ne peut employer les outils de tour ordinaires, il faut se contenter du forgeage à chaud et du dégrossissage à la meule.

— Sur le transport électrique des colloïdes organiques. Note de MM. André Mayer et Edmond Salles.

— Sur les édifices hélicoïdaux. Note de M. Paul Gaubert.

— Observations sur le développement du pistil chez les Malvacées. Note de M. Jean Friedel.

— Sur des particularités cytologiques du développement des cellules-mères du pollen de l'*Agave attenuâta*. Note de M. Ev. de Lary de Latour.

— Morphologie et connexions anatomiques du cardia humain. Note de M. R. Robinson.

— Les néphridies thoraciques des Hermellides. Note de M. Armand Dehorne.

— Sur la structure de l'épiderme de *Travisia Forbesiis*. Johnston. Note de M. Louis du Reau.

— Culture du parasite du bouton d'Orient. Note de M. Nicolle.

Séance du 21 avril. — M. le Secrétaire perpétuel donne quelques détails sur le IVe Congrès des mathématiciens qui vient de se tenir, à Rome, du 6 au 11 avril et qui a compté plus de six cents adhérents.

— Sur un complément de démonstration du mécanisme de la stéréoscopie monoculaire. Note de M. A. Chauveau.

— Au sujet du Trypanosoma Congolense (Broden). Note de M. A. Laveran.

Une chèvre inoculée au *Trypanosoma Congolense* le 15 novembre 1906 était guérie, en juin-juillet 1907, de l'infection produite par ce trypanosome. Réinoculée avec le *Trypanosoma Congolense* le 22 août, elle s'est infectée de nouveau. Mais cette dernière infection a été légère ; la chèvre était guérie au commencement du mois de novembre 1907. Deux inoculations nouvelles, faites le 20 décembre 1907 et le 6 février 1908, n'ont pas produit de réinfection ; on peut donc dire que la chèvre avait acquis l'immunité pour le *Trypanosoma Congolense.* L'inoculation de *Trypanosoma dimorphon*, faite le 1er avril 1908, a produit une infection des mieux caractérisées, ce qui nous prouve que le *Trypanosoma Congolense* constitue une espèce distincte du *Trypanosoma dimorphon.*

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance : Dix planches héliogravées de la *Carte photographique du ciel*, adressée par M. Felipe Valle, directeur de l'Observatoire astronomique de Tacubaya (Mexique).

— M. Ch. Aurivillius, secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences de Stockholm, annonce à l'Académie qu'une copie à l'huile du portrait de René Descartes, par M. David Beek, lui est offerte par l'Académie des sciences de Stockholm et qu'elle arrivera prochainement à Paris. L'Académie sera très heureuse de recevoir cet envoi.

— Un nouvel Observatoire français. Note de M. Robert Jonckheere.

— Influence des effluves sur la résistance d'isolement des isolateurs. Note de M. F. Nègre.

Pour tous les isolateurs, la résistance d'isolement est constante jusqu'à une certaine valeur de la tension que l'auteur appelle *Tension critique* pour l'isolateur considéré.

— Sur les spectres de flamme du fer. Note de MM. G.-A. Hemsalech et C. de Watteville.

Lorsque, dans le cas de flamme oxhydrique, on fait éclater un arc entre des tiges de fer sur le trajet soit de l'oxygène, soit de l'hydrogène qui se rendent au chalumeau, on obtient un spectre qui reste identique à lui-même, mais présente des différences très marquées avec celui que donne, dans la flamme du mélange de gaz d'éclairage et d'air, l'emploi du pulvérisateur de M. Gouy. Non seulement celles des raies qui sont communes aux deux spectres peuvent n'y pas avoir la même intensité relative, mais, de plus, on observe, à la hauteur du *cône intérieur* de la flamme du mélange de gaz et d'air, un *spectre supplémentaire* composé d'un grand nombre de raies, 500 environ, qui font *défaut dans la flamme oxhydrique* et qu'un temps de pose prolongé ne suffit d'ailleurs pas à faire apparaître.

— Sur le pouvoir réducteur des ferropyrophosphates. Note de M. P. Pascal.

Les ferropyrophosphates semblent doués de propriétés réductrices énergiques et dans toutes les réactions de réduction observées, il y a toujours tendance à la production de solutions colloïdales stables et très fortement colorées.

— Sur la combustion sans flamme et sur son application à l'éclairage par les manchons incandescents. Note de M. Jean Meunier.

Pour expliquer le phénomène d'incandescence et l'accroissement énorme de température dans l'éclairage par incandescence, M. Meunier admet qu'il se forme sur le réseau d'oxydes qui forment le manchon un foyer de combustion locale des gaz par suite de l'attraction de l'oxygène ; en conséquence, lorsque l'incandescence est très vive, l'oxygène est attiré avec une telle énergie qu'il se sépare de l'azote et arrive presque pur au foyer de combustion. En outre, la combustion par incandescence abaisse considérablement la limite inférieure d'inflammabilité obtenue par les flammes.

— Sur une démonstration de la règle des phases de Gibbs. Note de M. J.-A. Muller.

Soit un système composé de n corps indépendants partagés en φ-phases. Ces φ-phases ne sauraient être séparées les unes des autres par moins de $\varphi - 1$ surfaces de séparation et l'on peut toujours supposer qu'il en est ainsi. Considérons alors, en particulier, une des phases du système séparée d'une seule phase contiguë ; la masse m d'un des composants qui peut passer, par unité de surface et dans l'unité de temps, de la phase considérée dans l'autre, est une certaine fonction de la pression, de la température et de la composition des phases contiguës. Il en est de même pour le passage de la masse m' du même corps, dans le sens inverse, à travers la même surface de séparation. Pour que la richesse en ce corps considéré dans la phase choisie ne varie plus, ou encore pour que l'une des phases ne disparaisse pas complètement au détriment de l'autre, ce qui changerait la nature du système, il faut et il suffit qu'on ait $m = m'$.

On aura ainsi, pour chaque surface de séparation et pour chaque corps du système, une équation analogue, soit en tout $n(\varphi - 1)$ équations d'équilibre.

Si maintenant a_i b_i ... s_i désignent les masses des différents corps dans l'unité de masse de l'une des phases, on aura évidemment $a_i + b_i + ... + S_i = 1$. Les φ phases du système fourniront donc φ équations semblables. Enfin, si $M_1, M_2 .. M_\varphi$ désignent les masses des différentes phases du système p_1, p_2 ... p_φ les masses, par unité de masse des phases, d'un même corps, dont la masse totale dans le système est égale à p, on aura nécessairement la relation :

$$p_1M_1 + p_2M_2 + ... + p_\varphi M_\varphi = p.$$

Les n corps indépendants du système donneront n équations analogues.

Les variables pouvant influer sur l'équilibre du système sont, outre la pression et la température, considérées comme seules variables d'ordre physique, les n masses de ces corps, par unité de masse des différentes phases. Quant aux masses de ces dernières, elles sont arbitraires et l'équilibre n'est pas troublé quand on les fait varier ; cet équilibre, en effet, est uniquement atteint par les échanges qui se font entre les surfaces de séparation des différentes phases quelles que soient d'ailleurs, les grandeurs des masses échangées.

Nous avons ainsi, en somme, $2 + n + n\varphi$ phases et, entre ces variables $n(\varphi \quad 1) + \varphi + n$ soit $n\varphi + \varphi$ équations : le nombre des variables indépendantes que comporte le système considéré, autrement dit le degré de liberté ou la variance du système, est donc égal à

$$V = 2 + n + n\varphi - n\varphi = n + 2 = \varphi.$$

Quand la variance est nulle, le système est à liaisons complètes.

— Sur l'énergie des laminoirs. Note de M. Ch. Frémont.

— Le progrès de la chirurgie moderne jugé par une statistique de résections du genou. Note de M. Lucas-Championnière.

— Sur la structure et le réseau trachéen des canaux excréteurs des reins de *Machilis maritima Leach*. Note de M. L. Bruntz.

— Sur le Sénonien et l'Eocène de la bordure nord de l'Atlas marocain. Note de M. A. Brives.

— Sur un appareil fanonculaire de *Cethorinus* trouvé à l'état fossile dans le Pliocène d'Anvers. Note de M. Maurice Leriche.

— Sur la mesure directe de la composante verticale du magnétisme terrestre. Application à l'exploration de la chaîne des puys. Note de MM. B. Brunhes et P. David.

— M. C. Goulas adresse une note intitulée : *Turbine atmosphérique*.

— M. André Auric adresse une note sur l'*Entropie*.

— M. P.-W. Stuart-Menteah adresse un mémoire *Sur la géologie des environs de l'Observatoire d'Abbadia* (Basses-Pyrénées).

Séance du 27 avril. — Sur un problème relatif à la théorie des courbes gauches. Note de M. Gaston Darboux.

— Sur l'application de la télégraphie sans fil à l'amélioration des avertissements météorologiques. Note de M. G. Bigourdan.

— Sur les relations zoologiques des crevettes de la tribu des Sténopidés. Note de M. E.-L. Bouvier.

— M. le Secrétaire général signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Emanuel Swedenborg, Opera quædam aut inedita aut absoluta de rebus naturalibus nunc edita sub auspiciis Regiæ Academiæ scientiarum Suecicæ II Cosmologica.

— Sur l'entropie. Note de M. Auric.

Appelons ρ_1 la masse de l'éther par unité de volume et ρ la densité du milieu qui, seule, est accessible à nos moyens de mesure. Soient ϖ_1 et ϖ les pressions correspondantes : pour une transformation infinitésimale nécessitant une énergie $d\varepsilon$ et donnant une augmentation de volume dv, on aura, en considérant l'unité de volume :

$$d\varepsilon = \rho_1 \varpi_1 dv + \rho\varpi dv,$$

et en rapportant l'équation à l'unité de masse pondérable :

$$\frac{d\varepsilon}{\rho} = \varpi_1 \rho_1 \frac{dv}{\rho} + \varpi dv.$$

Si l'on admet, avec beaucoup de physiciens, que la pression ϖ est la température T du milieu et si l'on pose $\rho_1 \frac{dv}{\rho} = ds$, on obtient la relation bien connue :

$$\frac{d\varepsilon}{\rho} = T ds + \varpi dv.$$

dans laquelle s représente l'entropie, le coefficient $\frac{ds}{dv}$ serait donc égal au rapport des densités respectives de l'éther et de la matière.

— Sur l'ionisation de l'air par la lumière ultra-violette. Note de M. Eugène Bloch.

La conclusion de cette note est que, lorsque la source de lumière est placée à des distances de la fenêtre de quartz par où la lumière pénètre, dans une boîte contenant de l'air souillé de poussières, la plus grande partie de l'effet Lenard est attribuable à la présence de particules photoélectriques en suspension dans le gaz. Lorsque le gaz est dénué de poussières, l'effet Lenard, s'il existe, ne représente qu'une très faible fraction de l'effet dû aux poussières.

— De la vitesse de transport des ions H, Cl, et OH dans l'électrolyse des dissolutions d'acide chlorhydrique. Note de M E. Doumer.

Il résulte de cette note que : 1° L'ionisation de l'eau intervient d'une façon active dans l'électrolyse des dissolutions de HCl ;

2° La vitesse de transport des ions H et Cl est très sensiblement la même.

Quant à la vitesse des ions OH, on ne peut faire que ces hypothèses en employant la représentation habituelle des chaînes d'ions placées entre les électrodes coupées par une cloison idéale M et l'on constate que chaque cuve se sera appauvrie également en H, en Cl et en OH.

— Recherche de l'hélium dans les minerais contenant de l'urane. Note de M. F. Bordas.

Fait très remarquable, c'est la diffusion énorme de l'hélium ; on le trouvera bientôt partout et cependant, il avait, jusqu'à présent, échappé aux plus habiles chimistes.

— Sur l'emploi direct des copals dans la fabrication des vernis sans pyrogénation préalable. Note de M. Livache.

Si l'on emploie de l'alcool amylique contenant quelques millièmes d'acide nitrique, par exemple, ou un autre acide, et si on y laisse gonfler le copal très finement pulvérisé (soit 4 parties d'alcool pour 1 partie de copal), on obtient une dissolution complète au bout de vingt jours environ, même avec les copals les plus durs. Le vernis forme, au bout de quelques jours, une efflorescence très légère que l'on peut faire disparaître au moyen d'une trace de potasse dissoute dans l'alcool amylique. Pour les vernis gras, on opère de la façon suivante : à un vernis volatil formé de 1 partie de copal et 2 parties d'es-

sence de térébenthine, et dans lequel on introduit ordinairement 1 partie d'huile de lin, on remplacera cette dernière par 1 partie d'un mélange gras formé de 2/3 d'huile de lin et 2/3 d'acides gras d'huile de lin. Pour rendre ce vernis aussi siccatif que le vernis gras ordinaire, il suffit de maintenir quelques heures à 130-140° le mélange gras additionné d'une petite quantité de résinate de manganèse.

— Les Leviers dans l'organisme. Note M. Aug. Michel.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Seance du 1er avril 1908.

1. Le secrétaire annonce la mort de M. Théodore Coupier. (Nous avons publié sa nécrologie dans le numéro de mai du *Moniteur Scientifique*).

Le Comité de chimie exprime ses sentiments de deuil à la famille de M. Coupier.

La séance est levée en signe de deuil.

La séance est reprise à 6 heures 1/4.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté, après la rectification mentionnée au paragraphe 8 du présent procès-verbal et concernant la nomenclature des hydrosulfites.

2. *Hydrosulfite de soude. Réactions différentes de ce corps pendant et après la dissolution.* — M. F. Driessen adresse au comité la note suivante sur ce sujet et dont l'impression au procès-verbal est votée.

Leiden, le 16 mars 1908.

Au comité de chimie de la Société industrielle Mulhouse (Alsace).

Réaction de l'hydrosulfite en poudre.

La force réductrice de l'hydrosulfite de soude en poudre est beaucoup plus grande au moment même de la solution dans l'eau *in statu solvendi* que quand il se trouve déjà en état de solution, ce qu'on peut constater par les deux réactions suivantes dans lesquelles on travaille avec exactement les mêmes quantités de matières.

Réaction A. — On introduit dans une éprouvette bien sèche 50 milligrammes d'hydrosulfite de soude avec 15 centimètres cubes d'alcool, on chauffe jusqu'à ébullition et on met un échantillon de coton teint en indigo dans l'éprouvette. Après cela on ajoute 5 centimètres cubes d'eau et on continue le chauffage pendant quelques instants

Réaction B. — On dissout 50 milligrammes d'hydrosulfite de soude en poudre dans 5 centimètres cubes d'eau. Après dissolution on ajoute un échantillon de coton teint en indigo et 15 centimètres cubes d'alcool et on chauffe jusqu'à ébullition.

La différence entre les réactions se manifeste comme suit :

Dans la liqueur A on constate un dégagement d'acide sulfhydrique.

Dans la liqueur B on sent fortement l'acide sulfureux.

Le liquide A bout d'une manière très uniforme, sans secousses, les bulles de vapeur sont petites.

Le liquide B bout avec grandes secousses, les bulles de vapeur sont grandes.

L'échantillon teint en indigo dans l'éprouvette A se décolore parfaitement.

L'échantillon dans B n'est pas décoloré.

En continuant le chauffage il est intéressant d'observer que la liqueur A incolore tourne « subitement » au bleu : probablement au moment même où tout l'hydrosulfite est dissous et décomposé.

Félix Driessen.

Le secrétaire a pu vérifier l'exactitude de ces observations.

3. *Encre à marquer les tissus (Wilhelm Haber).* Concours au prix N° 39. — Rapport de M. E. Trautmann.

Messieurs,

Le produit « Haberolin » dont vous avec bien voulu me confier l'examen est présenté sous deux formes :

1° Produit unique ;

Ce produit est noir après le marquage. L'encre ne résiste pas aux opérations du blanchiment. Elle ne répond donc pas aux conditions du prix N° 39.

2° Cette encre se compose de deux produits qui sont à mélanger par parties égales avant l'emploi.

Ce produit marque en bleu clair ; au bout de quelques heures les caractères deviennent noirs.

Par un flambage énergique le tissu est affaibli, mais l'encre résiste bien aux opérations de blanchiment. Après le blanchiment les caractères sont noir-foncé, ils sont encore bien visibles après la teinture en nuances foncées.

Le produit serait intéressant s'il attaquait moins le tissu au flambage ; c'est cette propriété qui rend son emploi difficile, si non impossible, pour le but proposé.

Ce produit ne répond donc pas plus aux conditions du prix N° 39. E. Trautmann.

4. *Reserve blanche ou colorée sous noir d'aniline et rouge de paranitraniline.* Pli cacheté Kœnigsberg N° 973, du 3 mai 1897. Rapport de MM. Alphonse Brand et Jules Demant. — Les rapporteurs, bien qu'ayant constaté que toutes les réactions chimiques mises en jeu par l'auteur étaient connues antérieurement à son pli, constatent qu'il a réalisé un effet d'impression nouveau, en réservant en même temps le noir d'aniline et un fond de couleur au naphtol. En conséquence, ils demandent l'insertion au *Bulletin* du pli cacheté de M. Kœnigsberg, suivi de leur rapport.

5. *Teinture de la laine.* Plis cachetés Pokorny Nos 1607, 1612, 1615, 1615 *bis*, 1616, 1623, des 19 et 26 février, 7 et 10 mars et 3 avril 1906. Rapport de MM. E. Nœlting et Alb. Scheurer. — Les rapporteurs demandent au comité l'impression d'un extrait de ces plis, suivi de leur rapport. — Adopté.

6. *Eau oxygénée et bioxyde de magnésium obtenus par la réaction du bioxyde de sodium sur le sulfate de magnésium.* — MM. Albert Scheurer et Alfred Vernet ont cherché à déterminer l'état d'équilibre des solutions oxygénées préparées par ce moyen. Ils ont trouvé que : lorsqu'on emploie un petit excès de sulfate de magnésie, la liqueur obtenue offre une alcalinité due à la soude caustique. Cette alcalinité diminue fortement en présence d'un grand excès de ce sel. Il se fait dans ces solutions un équilibre entre l'eau oxygénée et le bioxyde de magnésium. Ce dernier corps augmente avec la concentration, tandis que la température ne semble pas agir sur la répartition des deux corps.

Le comité vote l'impression de cette note au *Bulletin.*

7. *Eau oxygénée. Sa concentration par évaporation sur les tissus de coton, laine et soie*, par MM. Albert Scheurer et Alfred Vernet.

Les auteurs ont constaté que l'emploi de l'eau oxygénée neutre donne le moins de perte par évaporation sur le tissu. La présence d'hydrate de magnésie donne lieu pendant l'évaporation à la formation de quantités croissantes de bioxyde de magnésium. Ce corps, comme on le sait, est plus stable que l'eau oxygénée, voir la note de M. Prud'homme. *Bull. Soc. ind.*, **1891**, tome LXI, page 503.

Le comité vote l'impression de ce détail au *Bulletin.*

8. *Nomenclature des hydrosulfites.* — M. Henri Schmid demande un changement dans les titres de la nomenclature présentée par lui à la dernière séance.

Il faut lire :

1° *Nomenclature des sulfoxylates et hydrosulfites stables,* au lieu de nomenclature des hydrosulfites stables ;

2° *Tableau des sulfoxylates et hydrosulfites stables*, au lieu de nomenclature des hydrosulfites stables :

3° Sur le tableau, au-dessus du premier article, mettre le sous-titre : A. *Sulfoxylates* ;

4° Et plus loin, au-dessus du dernier article : B. *Hydrosulfites.*

9. Le secrétaire lit le rapport de M. Bronnert sur l'ouvrage du Dr K. Süvern, traitant de la soie artificielle et que le comité a renvoyé à son examen.

Voici le résumé de ce rapport :

« Les nombreux progrès réalisés dans l'industrie des fibres artificielles depuis 1900, date de la première édition du « Süvern », ont nécessité une seconde édition de ce recueil, contenant tous les brevets se rapportant à cette industrie. Elle est supérieure à la première, par la classification plus judicieuse des brevets et la citation textuelle de leurs revendications, ainsi que par les listes de brevets et d'auteurs, l'énumération des numéros de brevets par ordre chronologique et par auteur et, enfin, l'indication des numéros des brevets étrangers correspondants aux allemands.

« L'auteur, examinateur au Patentamt de Berlin, a, de par ses fonctions, pu se rendre compte de la valeur des différents brevets, dans les nombreuses usines qu'il a visitées ; mais, observant le secret professionnel, il s'est, dans son ouvrage, abstenu de toute critique, et la jeune industrie ; qui a encore besoin de protection, lui en sait gré.

« Ne s'occupant que des produits fabriqués pour imiter la soie naturelle, l'auteur a supprimé dans cette deuxième édition les procédés dits de soyage du coton, qui n'ont, d'ailleurs, pas reçu d'application importante ; par contre, il nous renseigne exactement sur les appareils servant à produire les fibres artificielles.

« Il serait intéressant, nous semble-t-il, d'ajouter dans une prochaine édition un aperçu sur d'autres fibres, comme le jute et le coton artificiels, produits par une industrie sœur de celle de la soie artificielle ».

La séance est levée à 7 heures.

NÉCROLOGIE

Albert de Lapparent.

Né en 1839, à Bourges. Sorti le premier de l'Ecole polytechnique et de l'Ecole des mines, placé sous les ordres d'Elie de Beaumont, il devait rapidement suivre les traces de son maître. Ce fut sa participation au fameux projet de tunnel sous-marin reliant la France à l'Angleterre qui commença véritablement à établir sa réputation. Elle ne tardait pas à devenir mondiale par les nombreux travaux sur la géologie et la minéralogie que publiait l'auteur, célèbre désormais, du *Traité de Géologie*, des *Leçons de Géographie physique*, du *Cours de Minéralogie*. Depuis 1875, M. de Lapparent avait poursuivi son œuvre d'enseignement dans une chaire de l'Institut catholique.

Nommé, en 1897, membre de la section de minéralogie à l'Académie des sciences ; l'an dernier, par quarante-cinq suffrages, il fut appelé comme secrétaire perpétuel pour la section des sciences naturelles.

Ses principaux ouvrages sont : *Le traité de géologie*, publié en 1882 ; le *Cours de minéralogie*, qui remonte à 1884 ; la *Formation des combustibles minéraux* (1886); le *Niveau de la mer et ses variétés* (1886); les *Tremblements de terre* (1887) ; la *Géologie en chemin de fer* (1888) ; le *Siècle du fer* (1890) ; *Leçons de géographie physique* ; la *Science et le paysage* ; *Science et apologétique* (1905), etc.

Charles Chamberland.

Voici en quels termes M. Roux s'est exprimé dans le discours qu'il a prononcé au nom de l'Académie de médecine :

« Avec Charles Chamberland disparaît un des meilleurs collaborateurs de Pasteur, un de ceux qui l'ont aidé d'abord à établir une technique rigoureuse, ensuite à accomplir la série de travaux qui, de 1877 à 1886, ont illustré le laboratoire de la rue d'Ulm.

« Atténuation des virus et inoculations préventives, étiologie et prophylaxie du charbon, vaccination contre le rouget, vaccination antirabique ; telle est l'énumération des grandes découvertes auxquelles Chamberland a pris part.

« Il a travaillé avec Pasteur non seulement en collaborateur guidé par le Maître, mais aussi en inventeur apportant sa contribution personnelle à l'œuvre commune.

« C'était précisément cet esprit d'invention, joint à un sens critique clairvoyant, que Pasteur appréciait chez Chamberland. Dès qu'il eut reconnu en lui ces rares qualités il l'associa, tout jeune encore, à ses travaux.

« La controverse entre Pasteur et Bastian, qui remettait en question la génération spontanée, éclatait au moment où Chamberland, sorti depuis un an de l'Ecole Normale, entrait au laboratoire de Chimie physiologique en qualité d'agrégé-préparateur. Pasteur lui donna mission de chercher les causes d'erreur dans les expériences du savant anglais ; ce fut pour Chamberland l'occasion de montrer son aptitude à débrouiller les choses compliquées. Il expliqua pourquoi les liquides organiques acides chauffés à 100° se conservent sans altération, tandis qu'ils se peuplent de microbes dès qu'on y ajoute assez de potasse stérile pour les rendre alcalins. La température de 100° ne suffit pas à tuer certaines spores ; celles-ci restent inactives tant que le milieu est acide, puis germent et pullulent s'il devient alcalin. Pour faire périr ces spores il est nécessaire de chauffer les liquides jusqu'à la température de 115° pendant vingt minutes. Tout cela paraît aujourd'hui banal, mais nous ne le connaissons que parce que Chamberland nous l'a appris.

« En poursuivant l'étude des organismes sporulés résistants à haute température, Chamberland a établi les règles de la stérilisation des milieux de culture. Elles sont exposées dans la thèse pour le doctorat ès-sciences, soutenue en 1879. Celle ci contient les fondements de la technique bactériologique actuelle.

« Pour réaliser commodément la stérilisation des milieux de culture et du matériel. Chamberland combine un autoclave devenu l'outil indispensable des laboratoires de bactériologie des services de chirurgie et des postes de désinfection.

« Chamberland étudie ensuite comment les parois poreuses retiennent les fins corpuscules en suspension dans les liquides. Il perfectionne les procédés de filtration employés au laboratoire en leur substituant la bougie de porcelaine dégourdie qui, en arrêtant les germes, stérilise les liqueurs altérables par la chaleur. On sait quelles découvertes importantes, notamment sur les poisons microbiens et les organismes ultra-microscopiques, ont été rendues possibles par l'usage de la bougie Chamberland.

« Pour le bactériologiste actuel, autoclave et bougie filtrante sont des instruments de première nécessité ; il s'en sert chaque jour ; qu'il donne de temps en temps un souvenir reconnaissant à leur inventeur pour les facilités de travail qu'il lui doit.

« L'application de la bougie filtrante à la purification des eaux de boisson a rendu le nom de Chamberland populaire et avec juste raison, parce que cet appareil si simple a économisé nombre de vies humaines.

« L'œuvre d'hygiéniste de Chamberland ne se borne pas à l'invention de l'autoclave et du filtre qui portent son nom, il a aussi publié de nombreux essais sur les substances antiseptiques, en vue de reconnaître les plus efficaces pour la désinfection des objets et des locaux.

« Chamberland a combattu l'idée de la transmission des germes infectieux par l'air, à un moment où elle était encore très répandue. Il pensait que l'atmosphère joue un bien faible rôle dans la diffusion des infections ; il voulait qu'on s'inquiétât moins de l'air et davantage des objets souillés, voire même des vêtements et des mains des médecins et de leurs aides.

« Je n'aurais pas dit tout ce que Chamberland a fait en faveur de l'hygiène, si je ne parlais pas de ses travaux comme législateur. En 1885 il était élu député du Jura ; il a marqué son passage à la Chambre en y présentant le rapport sur la loi pour la protection de la santé publique, loi dont nous avons attendu si longtemps le vote définitif.

« Chamberland était un collaborateur comme Pasteur les aimait, hardi dans la conception et habile dans l'exécution. Aussi, dès que la vaccination anti-charbonneuse eut fait ses preuves à Pouilly-le-Fort, et dans tant d'autres expériences publiques, Pasteur lui confia la direction du service des vaccinations. Il s'en remettait au sens pratique de Chamberland pour surmonter les difficultés qui arrêtent si souvent la vulgarisation des découvertes les plus utiles. Les avantages que l'agrieulture a tirés, depuis 1881, des vaccinations pastoriennes prouvent qu'elles ont été en bonnes mains. . . . .

« Lorsqu'en 1888 l'Institut de la rue Dutot ouvrit ses portes, Chamberland y fut nommé chef de service, puis il en devint un des sous-directeurs, en 1904, à la mort de Duclaux qu'il remplaça à l'Académie de médecine.

« Plus qu'aucun de nos collègues, j'ai pu connaître et apprécier Chamberland, car je suis entré chez Pasteur deux années seulement après lui. Duclaux d'abord et Chamberland ensuite furent mes premiers maîtres dans la science expérimentale. De 1878 à 1881 Chamberland et moi avons été les seuls collaborateurs du Maître, Thuillier n'étant venu au laboratoire qu'après nous. La vie près de Pasteur n'était pas inactive ; entraînés par l'intérêt des recherches nous passions tout notre temps au laboratoire, prolongeant le travail fort avant dans la soirée. Nous étions enthousiasmés de la riche moisson que nous rapportions des champs inexplorés où nous conduisait Pasteur » . . . .

A. Béchamp.

Dans un prochain numéro nous donnerons la biographie de ce savant mort à l'âge de 92 ans.

TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES

PAR ORDRE DE PUBLICATION

Contenues dans la Ire partie (Ier semestre de l'année 1908) du tome XXII (4e série)

du *Moniteur Scientifique* (*)

(*) Abréviations : A. G. A. F. : Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation, à Berlin.
B. A. S. F. : Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen.
F. F. B. : Farbenfabriken vorm. F. Bayer et Cie, à Elberfeld.
F. M. L. : Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst.

AVRIL 1908. — 796e Livraison.

Matières alimentaires.

Electrochimie.

Varia.

Académie des Sciences.

Société industrielle de Mulhouse.

Revue des brevets.

Brevets pris à Washington.

MAI 1908. — 797e Livraison.

Tannerie.

Grande industrie chimique.

Varia.

Académie des Sciences.

Société industrielle de Mulhouse.

Société industrielle de Rouen.

Nécrologie.

Revue des brevets.

Brevets pris à Berlin.

son procédé de fabrication, par Juppont et Teil, p. 66. — Alliage métallique et son procédé de fabrication, par Juppont et Teil, p. 66. — Procédé pour la métallurgie du cuivre et du plomb, par Gathy, p. 66. — Procédé de fabrication directe du fer et de l'acier, par Moore et Heskett, p. 66. — Procédé de fabrication de plaques de blindage pour la protection des navires et d'autres articles en acier ou en alliages d'acier, par Societa Anonyma Italiana Amaldo Armstrong et C°, p. 67. — Procédé de métallurgie du nickel, par Imbert, p. 67. — Alliages de fer et d'acier durcissant eux-mêmes, par Churchward, p. 67. — Perfectionnements à la fabrication et au traitement de l'acier, par Hadefield, p. 67. — Traitement des pyrites de fer, par David, p. 67. — Perfectionnements dans les bains de trempe pour l'acier, par Churchward, p. 67. — Procédé et appareil propre au traitement des minerais, par Snyder, p. 67. — Obtention industrielle de métaux, d'alliages et de composés métalliques tels que siliciures, par Muller et Baraduc, p. 67. — Perfectionnements dans les procédés d'extraction des métaux et des métalloïdes des minerais ou terres dans lesquels ils sont contenus ou des composés dans lesquels ils rentrent, par Herrenschmidt, p. 67. — Procédé de décomposition élémentaire des alliages de cuivre et d'étain, par Campagne, p. 68. — Procédé pour extraire l'étain des minerais d'étain, de la potée d'étain, des résidus et autres matières stannifères, par Brandenburg, p. 68. — Procédé pour séparer le fer contenu dans les produits intermédiaires du traitement des minerais d'étain et dans les déchets, scories laitiers durs, potée d'étain, crasses et cadmies, par Brandenburg, p. 68. — Procédé pour transformer directement du minerai de zinc sulfuré ou de sulfure de zinc en zinc métallique avec utilisation du soufre obtenu et récupération du fondant qui désulfure le sulfure de zinc, par Rheinische-Nassiche-Bergwerkes und Hütten Aktiengesellschaft, p 68. — Perfectionnements à la fabrication du ferrochrome, par Amable et The Ferro Alloys Syndicate, p. 68. — Procédé de fabrication d'un ferromolybdène, par Amable et The Ferro Aloys Syndicate Limited, p. 68. — Traitement des minerais antimoniaux aurifères et arsenicaux aurifères, par Savigny, père et fils, p. 68. — Procédé d'extraction électrolytique du zinc de ses minerais, par Tossizza, p. 68. — Procédé d'extraction électrolytique des métaux, par Perreur Lloyd Gardner, née Breuillet, p. 68. — Métal à base d'aluminium, par Chambaud, p. 68. — Flux ou fondant pour le traitement de la fonte, par Davies, p. 68. — Procédé de fabrication d'un alliage métallique, par Rühel, p. 68. — Procédé de trempe de l'acier au charbon, par Brayshaw, p. 69. — Procédé pour recuire et carburer superficiellement l'acier et les alliages d'acier, par Churchward, p. 68. — Procédé de réduction et de recarburation applicable à la fabrication des aciers, par de Moya, p. 69. — Procédé pour souder l'aluminium et les alliages d'aluminium et leurs équivalents, par Brokelt, Nord Bœmische Automobil Zentral, p. 69. — Procédé chimico-métallurgique pour utiliser les calamines pauvres en extrayant le zinc à l'état d'oxyde de fer, par Mogano, p. 69. — Nouveau procédé de fabrication du tungstène spécialement applicable à la fabrication des lampes à incandescence, par Compagnie française pour l'exploitation des procédés Thomson Houston, p. 69. — Procédé de soudure autogène de l'aluminium, par Schoop, p. 69. — Procédé pour le raffinage électrolytique de l'étain et notamment pour la récupération de l'étain par des alliages, des déchets, des résidus, etc., avec récupération simultanée des métaux étrangers, par Mennicki et Steiner, p. 69. — Procédé pour souder le cuivre, le nickel et leurs alliages, par Scheibert, p. 69. — Procédé de traitement du minerai sulfuré de zinc et de plomb, par Imbert, p. 69. — Procédé pour souder l'aluminium, par Pagne, p. 70. — Procédé pour la précipitation électrolytique du zinc métallique sous forme compacte par électrolyse d'une dissolution de sulfate de zinc sans l'emploi de diaphragme, par Siemens et Halske Aktiengesellschaft, p. 70. — Perfectionnements apportés à la fabrication de l'acier à forte teneur en manganèse, par Kelsall, p. 70. — Zinc transformé et son procédé de fabrication, par Société française de métallurgie, p. 70. — Soudures, par Mitchell-Vigo, p. 70. — Perfectionnements dans le traitement du sulfure de plomb pour l'obtention du plomb métallique, par l'air liquide, p. 70. — Procédé d'obtention de l'antimoine métallique ou autres métaux, par Basset, p. 70. — Procédé de traitement des minerais contenant de la lithine pour l'obtention de sels de lithium ou de sous-produits, par Wadmann, p. 70. — Procédé d'extraction du cuivre des résidus cuivreux, par Crispo, p. 70. — Procédé de réduction des oxydes de fer, par Lash, p. 70. — Composition pour le brasement et la soudure de l'aluminium, par van Cruys, p 71. — Production d'alliages par électrolyse, par The Virginia Laboratory C°, p. 71. — Procédé de fabrication d'un fondant pour le brasage des métaux, par Shout, p. 71. — Préparation du tantale et du nobium et application de ces métaux à la fabrication de lampes à incandescence, par Bouchard, p. 71. — Perfectionnements dans la production du cuivre par dépôt électrolytique, par Cowper Coles, p. 71. — Procédé pour la production d'étain, de sels d'étain et de combinaisons de l'étain de scories stannifères et d'autres produits et matières premières, par Mennicke, p. 71. — Procédé d'extraction de l'étain pur et de combinaisons de plomb des mousses d'étain et de plomb résultant de la récupération électrolytique de métaux, de déchets, boîtes, etc., étamés et soudés, par Mennicke, p. 71. — Traitement des minerais et scories métalliques riches en silice et précipitation du métal dans le creuset du four, par de Moya, p. 71. — Procédé de traitement de minerais sulfurés mixtes, par Guy de Becchi et Rücher, p. 71. — Poudre à cémenter, par Martinet, p. 72. — Soudure pour l'aluminium, par Guggenbuhl, p. 72.

Céramique. — Verrerie, p. 72. — Procédé pour la fabrication de briques et de pierres réfractaires, par Deidesheimer et Jurschina, p. 72. — Produit céramique, par Méran frères, p. 72. — Fabrication de produits céramiques légers et isolants, par Robin et Mousset, p. 72. — Production artificielle de verre volcanique, par d'Après et Dessane, p. 72. — Procédé de traitement du corindon, par Bœhringer, p. 72. — Procédé de préparation de pâtes céramiques, par Auclair, p. 72. — Procédé pour former une nouvelle masse céramique et en fabriquer des objets à poterie de tous genres, par Risler, p. 72.

Produits chimiques. — Electrochimie, p. 72. — Production de dérivés de substitution monoiodés d'acides gras supérieurs, par F. F. B., p. 72. — Fabrication perfectionnée de monosilicates de sodium cristallisé, par Baron, p. 72. — Préparation de nouveaux éthers terpéniques et camphéniques, par F. F. B., p. 73. — Procédé de fabrication des formiates, par Nitrit Fabrik Gesellschaft mit Beschraenkter Haftung, p. 73. — Procédé de fabrication de composés azotés de l'aluminium, par Serpek, p. 73. —

JUIN 1908. — 798e Livraison.

Résines.

Terres rares.

Varia.

Académie des Sciences.

Société industrielle de Mulhouse.

Nécrologie.

Revue des brevets.

Brevets pris à Paris.

